

Kontaktwiderstand in Abhängigkeit von der Kontaktlast*.

Von EUGEN KAPPLER, EDUARD RÜCHARDT und RUDOLF SCHLÄFER¹.

Mit 17 Textabbildungen.

(Eingegangen am 8. Februar 1950.)

In dieser Arbeit sollen unsere Erkenntnisse zusammengestellt werden, die von uns bei der Untersuchung des Kontaktwiderstandes von Kreuzdrahtkontakten in Abhängigkeit von der Kontaktlast schon vor längerer Zeit gewonnen wurden. Daß diese Ergebnisse erst jetzt veröffentlicht werden, ist dadurch bedingt, daß im Laufe der Zeit die verwinkelten Verhältnisse nur ganz allmählich geklärt werden konnten. Wir glauben uns nunmehr ein wesentlich zutreffendes Bild davon machen zu können. Meist handelt es sich um Edelmetallkontakte oder solche aus Edelmetalllegierungen. Wir erläutern die Ergebnisse an Hand ausgewählter Beispiele. Systematische Messungen wurden hierbei unseres Wissens erstmalig durchgeführt.

I. Methode und Apparatur.

Sämtliche Messungen wurden an Kontakten zweier gekreuzter zylindrischer Drähte D_1 und D_2 von 1 mm Durchmesser aus dem gleichen Material ausgeführt, die mit einer definierten Last aufeinandergepresst waren. Die Messung des Widerstandes wurde in der für kleine Widerstände bekannten Weise mit dem Galvanometer als Spannungsmesser im Nebenschluß zum Kontaktwiderstand gemacht.

Die Stromzuführung, Strommessung und Potentialabnahme zur Messung der Kontaktspannung zeigt schematisch Abb. 1. Der sehr kleine Kontaktwiderstand wird aus Strom und Spannung berechnet.

Die Belastung geschieht magnetisch mit Hilfe einer Kontaktwaage. Es wurden drei solche Waagen gebaut. Die erste hatte einen Belastungsbereich von 0,2 bis 50 p, die zweite von 20 bis 1150 p, die dritte von 250 bis 10000 p. Abb. 2 zeigt die Konstruktion der zweiten Waage. Auf einer Aluminiumplatte Pl ist isoliert der Klotz A befestigt, der den einen Kontaktdraht D_1 trägt (senkrecht zur Zeichenebene). Die kreisförmige, 5 mm dicke Messingscheibe B ist ein Waagebalken mit Drehpunkt im Spitzenlager Sp . Über diese Scheibe ist ein Stahlband St gelegt, das mit einem Loch in den Zapfen Z eingehängt ist. An dem Stahlband ist auf der einen Seite der Anker Ak befestigt, der dem Kern K eines starken Elektromagneten gegenübersteht. Am anderen Ende des Bandes hängt die Waagschale Sch . Unten trägt die Kreisscheibe eine Aussparung, in der die Befestigung für den zweiten Kontaktdraht D_2 angebracht ist. Der Mittelpunkt der Kreisscheibe liegt auf der Drehachse des Waagebalkens. Die Drähte sind so justiert, daß die Kontaktstelle auf dem Umfang der Kreisscheibe

liegt. Die Kontaktlast P ist deshalb gleich dem Gewicht, das man auf die Waagschale legen muß, um ein Abreißen des Kontaktes zu erzielen. Der in Öl tauchende Flügel Fl dient zur Dämpfung. Zwei Metallkuppen ermöglichen die Potentialabnahme am Kontakt.

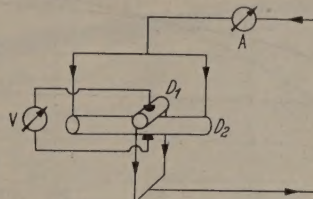


Abb. 1. Elektrische Schaltung zur Bestimmung des Kontaktwiderstandes.

II. Theoretische Grundlagen.

1. Idealer Engewiderstand.

Bei reinmetallischen Kontakten an glatten zylindrischen Drähten besteht der Kontaktwiderstand nur aus dem sog. Engewiderstand, der durch das

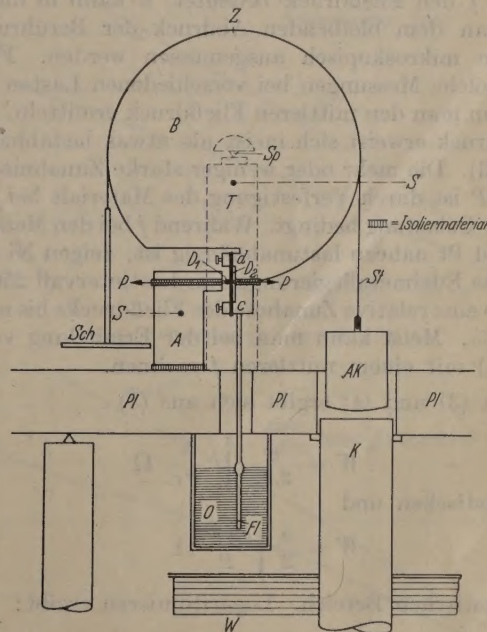


Abb. 2. Kontaktwaage.

Zusammendrängen der Stromlinien an der kleinen Berührungsstelle der Drähte entsteht. Die nahezu kreisförmige, im Vergleich zum Drahtradius kleine Berührungsfläche vom Radius a bedingt nach HOLM [1] den Engewiderstand

$$W = \frac{\rho}{2a} \Omega, \quad (1)$$

wobei ρ der spezifische Widerstand des Materials ist. Kennt man a für jede Kontaktlast, so kann W

* Kontaktbericht VI aus dem Physikalischen Institut der Universität München.

¹ Unter Mitarbeit von ALBERT ROSS, Balzers (Liechtenstein) und OTTO UMMINGER, Marl-Recklinghausen, Chemische Werke Hüls.

berechnet und mit den gemessenen Werten verglichen werden. Wir haben nun zu unterscheiden zwischen a) rein elastischer Verformung bei kleinen Lasten (Gültigkeitsbereich des HOOKESchen Gesetzes) und b) plastischer Verformung bei großen Lasten. Im Falle elastischer Verformung gilt nach HERTZ [2]

$$a = \sqrt[3]{\frac{3}{2} (1 - \mu^2) \frac{P}{E}} r \quad (2)$$

μ POISSONSche Konstante, E Elastizitätsmodul, r Drahtradius. Für den mittleren Wert $\mu \cong 0,3$ ergibt sich mit meist hinreichender Genauigkeit

$$a = 1,11 \sqrt[3]{\frac{Pr}{E}} \quad (3)$$

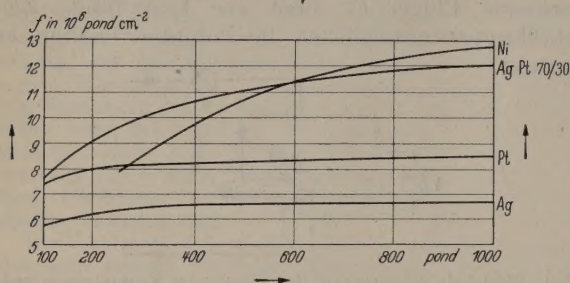


Abb. 3. Lastabhängigkeit des Fließdruckes.

Im Falle der plastischen Verformung gilt:

$$a = \sqrt{\frac{P}{\pi f}} \quad (4)$$

wobei f den Fließdruck bedeutet. a kann in diesem Falle an dem bleibenden Abdruck der Berührungsflächen mikroskopisch ausgemessen werden. Führt man solche Messungen bei verschiedenen Lasten aus, so kann man den mittleren Fließdruck ermitteln. Der Fließdruck erweist sich meist als etwas lastabhängig (Abb. 3). Die mehr oder weniger starke Zunahme von f mit P ist durch Verfestigung des Materials bei steigender Belastung bedingt. Während f bei den Metallen Ag und Pt nahezu lastunabhängig ist, zeigen Ni und manche Edelmetalllegierungen im Lastintervall 250 bis 1200 p eine relative Zunahme des Fließdrucks bis nahezu 50%. Meist kann man bei der Ermittlung von a aus (4) mit einem mittleren f rechnen.

Mit (3) und (4) ergibt sich aus (1)

$$W = \frac{\varrho}{2,22} \sqrt[3]{\frac{E}{Pr}} \Omega \quad (5)$$

im elastischen und

$$W = \frac{\varrho}{2} \sqrt{\frac{\pi f}{P}} \Omega \quad (6)$$

im plastischen Bereich. Logarithmieren ergibt:

$$\log \frac{W}{\varrho} = \log \frac{1}{2,22} \sqrt[3]{\frac{E}{r}} - \frac{1}{3} \log P \quad (7)$$

bzw.

$$\log \frac{W}{\varrho} = \log \frac{1}{2} \sqrt{\pi f} - \frac{1}{2} \log P \quad (8)$$

Trägt man W/ϱ als Funktion der Last P in doppellogarithmischem Maßstab auf, so muß sich im elastischen Bereich eine Gerade mit der Neigung $-\frac{1}{3}$, im plastischen eine Gerade mit der Neigung $-\frac{1}{2}$ ergeben. Durch Gleichsetzen von (5) und (6) findet man für die Abszisse des Schnittpunktes P_s , wobei

$r=0,05$ cm gesetzt ist und die Zahlenfaktoren zusammengezogen sind:

$$P_s = \frac{0,145 \cdot f^3}{E^2} P \quad (9)$$

Je härter das Material und je kleiner der Elastizitätsmodul, um so größere Werte erhält P_s . In Wirklichkeit muß der Übergang zwischen den Geraden stetig sein. Nach HERTZ [2] verteilt sich nämlich der Druck in der belasteten Fläche nach:

$$p = \frac{1,5}{\pi a^3} P \cdot \sqrt{a^2 - x^2} = p_{\max} \sqrt{1 - \left(\frac{x}{a}\right)^2} \quad (10)$$

(x Abstand des Aufpunktes vom Zentrum), wobei

$$p_{\max} = \frac{1,5}{\pi a^2} P = 1,5 \bar{p}, \quad (11)$$

d. h. p_{\max} in der Mitte ist 1,5mal dem mittleren Druck. Aus (11) erhält man durch Einsetzen von (3) und indem man $p_{\max} = f$ setzt, die höchste Belastung, bei der die ganze Fläche noch rein elastisch beansprucht wird. Für $r=0,05$ cm ergibt sich:

$$P = \frac{0,043 \cdot f^3}{E^2} P.$$

Steigert man die Last P , so wird also in der Mitte zuerst der Fließdruck des Metalles erreicht. Bei weiterer Laststeigerung schreitet die plastische Verformung nach außen fort, bis schließlich die ganze Berührungsfläche bis auf eine sehr schmale Randzone plastisch verformt ist.

Dann gilt $\bar{p} = f = \frac{P}{\pi a^2}$. Im ganzen Übergangsgebiet ist also ein Teil der Fläche elastisch, ein Teil plastisch verformt.

2. Abweichungen vom Idealzustand.

Die bisherige Schilderung setzt ideale Verhältnisse voraus. In Wirklichkeit ist die Drahtoberfläche meist mit einer mehr oder weniger dicken, schlecht leitenden Fremdschicht bedeckt und die Oberfläche ist keine ideale glatte Zylinderfläche, sondern eine mehr oder weniger unebene und raue Fläche.

a) *Fremdschicht.* Der Einfluß einer sehr dünnen, einmolekularen oder nur wenig dickeren Fremdschicht macht sich in einem Zusatzwiderstand zum Engewiderstand bemerkbar. Der Widerstand W wird dann dargestellt durch:

$$W = \frac{\varrho}{2a} + \frac{\sigma}{\pi a^2} \quad (13)$$

σ , der spezifische elektrische Hautwiderstand gemessen in $\Omega \cdot \text{cm}^2$, ist unabhängig vom Material der Fremdschicht, wesentlich unabhängig von der Temperatur; er ist von der Größenordnung $5 \cdot 10^{-9}$ bis $5 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}^2$. Die Elektronen durchsetzen die dünne, meist 5 bis 6 Å dicke Fremdschicht infolge eines wellenmechanischen Tunneleffektes. Die Theorie ergibt die richtige Größenordnung für σ , sowie eine starke Zunahme mit der Schichtdicke und mit wachsender Austrittsarbeit der Elektronen aus dem Metall in die Schicht. Diese ist kleiner bei dickeren Schichten und nähert sich dem größten Wert, der beim Austritt ins Vakuum vorliegt, wenn die Schicht sehr dünn (einmolekular) wird. Die Leitung durch sehr dicke Fremdschichten erfolgt dagegen mittels einer für ihren Stoff kennzeichnenden Leitfähigkeit.

b) *Einfluß der Gestalt der Oberfläche.* Da auch Edelmetalle sich erfahrungsgemäß an Luft meist rasch mit einer dünnen Fremdschicht überziehen, wurden die Drähte vor der Messung durch verschiedene Verfahren gesäubert. Die ursprünglich ziemlich glatte Oberfläche wurde dabei mehr oder weniger verändert. Folgende Reinigungsarten wurden verwendet:

1. Reinigen der gezogenen Drähte im Anlieferungszustand mit Alkohol. Die Drähte werden fest mit einem in Alkohol getauchten Filtrierpapier abgerieben, wobei sich die Oberfläche stark erwärmt.
2. Bei Gold Abätzen in Königswasser und Reinigen mit Alkohol.
3. Bürsten oder Feilen an der Drehbank, dann Reinigen mit Alkohol.
4. Schaben mit sauberem Stahlschaber an der Drehbank (quer zur Zugrichtung), dann Reinigen mit Alkohol.
5. Schaben mit der Hand (in Zugrichtung) und Reinigen mit Alkohol.
6. Polieren (mit Polierrot und Schwabbel-scheibe oder ohne Poliermittel), Reinigen mit Alkohol. Polieren ist geeignet zur Erzielung sauberer Abdrücke für die Bestimmung des Fließdrucks.

Die verschiedenen Bearbeitungsarten bedingen eine verschiedene Oberflächenbeschaffenheit. Je nachdem die Abweichung von der glatten zylindrischen Oberfläche im Vergleich zur Ausdehnung der Kontaktfläche grob bzw. fein sind, bezeichnen wir diese Oberfläche als uneben (eben) bzw. rau (glatt). Die Bearbeitungsarten 1 und 5 geben glatte, mehr oder weniger unebene Oberflächen, die Bearbeitungsart 2 rauhe. Dies kann man auf Mikroaufnahmen erkennen. Abb. 4 und 5 zeigen Mikroaufnahmen der Oberfläche eines von Hand geschabten und eines geätzten Golddrahtes. Die Höhe der Bilder entspricht dem Kreis-durchmesser bei einer Last von 500 p. Der Durchmesser einer Fläche bei 5 p Belastung beträgt etwa $\frac{1}{7}$ hiervon. Die Abweichung der Oberfläche vom Idealzustand wird eine Abweichung der Messungen von dem theoretischen Verlauf der Kurven verursachen.

III. Messungen und Ergebnisse.

1. Neukurve.

Um die Wirkung einer störenden Ermüdungs-erscheinung des Materials, der sog. elastischen Nachwirkung, die näher auf S. 318 besprochen wird, zu vermeiden, wurde folgender Meßplan eingehalten: Es wurde nur kurzzeitig belastet und die Belastungszeit für alle Belastungen gleich gewählt. Zwischen den Belastungen wurde der Kontakt nahezu völlig entlastet, jedoch so, daß er noch geschlossen blieb. Dann wurde mit einer höheren Last belastet usw. Die Belastungszeit betrug 1 min 15 sec, die Entlastungszeit 45 sec. Der Meßstrom betrug stets 0,1 Amp.

An frisch mit der Hand geschabten Drähten und an Drähten, die ohne Poliermittel poliert wurden, aus Silber und Gold ergab die Messung einen Verlauf von W/q als Funktion von P in doppellogarithmischem Maßstab, der über Erwar-ten gut mit dem theoretischen Verlauf für reinmetallische Kontakte im elastischen und plastischen Bereich übereinstimmte (vgl. Abb.6 und 7). Die einzelnen Beobachtungspunkte sind dabei Mittelwerte aus etwa sechs Meßreihen, die an

verschiedenen Stellen der Drähte ausgeführt wurden. Die durchgezogenen Geraden sind nach (7) und (8)



Abb. 4. Mikroaufnahme der Oberfläche eines von Hand geschabten Golddrahtes.

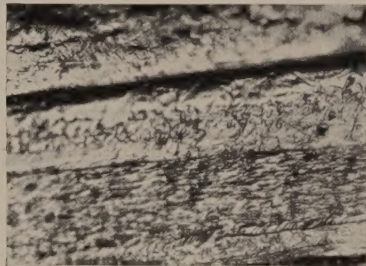


Abb. 5. Mikroaufnahme der Oberfläche eines mit Königswasser geätzten Golddrahtes.

berechnet. Im elastischen Bereich wurde die kleinste, im plastischen die mittlere Waage benutzt.

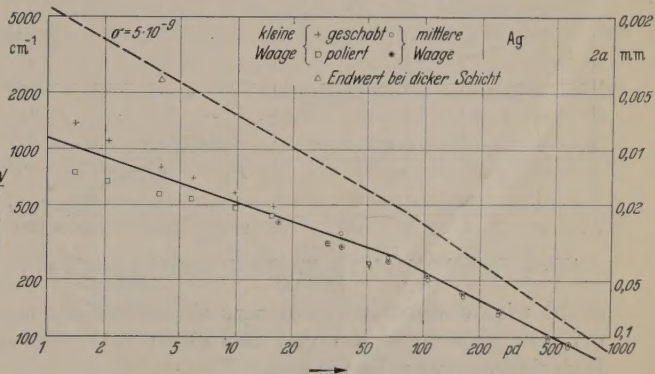


Abb. 6. Lastabhängigkeit von W/q für Ag.

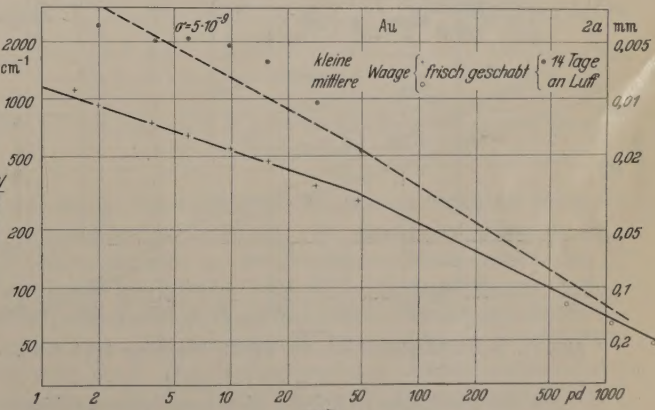


Abb. 7. Lastabhängigkeit von W/q für Au.

Geht man zu sehr hohen Lasten über, so werden die Beobachtungen allerdings durch den theoretischen Verlauf nicht mehr gut wiedergegeben. Die gemessenen Werte liegen bei Lasten über 2000 p unterhalb

der aus Flächenmessungen berechneten. Der Radius der Berührungsfläche ist in diesem Falle nicht mehr hinlänglich klein gegen den Drahtradius. Die Berüh-

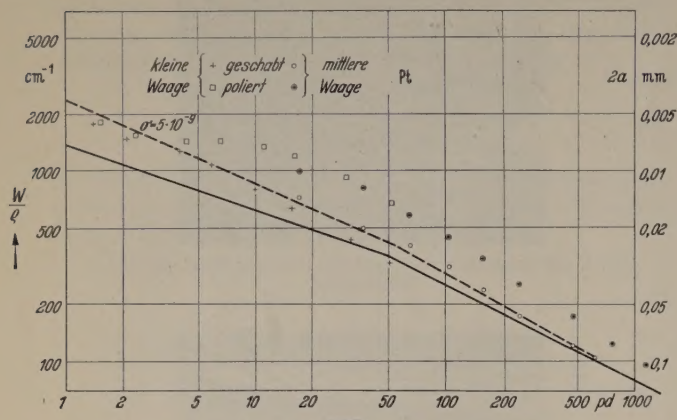


Abb. 8. Lastabhängigkeit von W/q für Pt.

rungsfläche ist in Wirklichkeit eine Sattelfläche, die in der HOLMSCHEN Beziehung (1) durch eine ebene Kreisfläche angenähert wird. Der berechnete Wider-

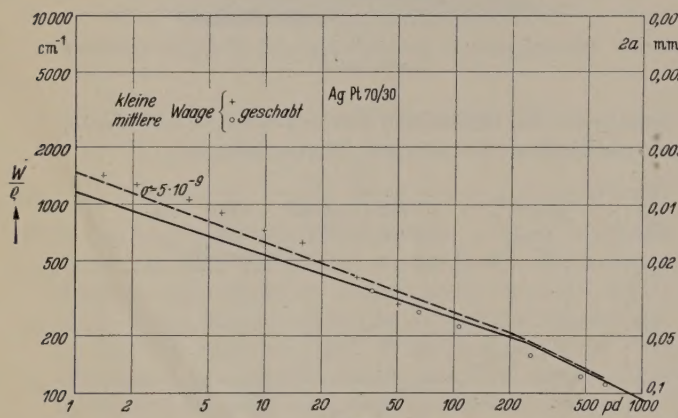


Abb. 9. Lastabhängigkeit von W/q für die Legierung Ag Pt 70/30.

stand wird dadurch zu groß, was sich allerdings nur bei sehr großen Lasten und vor allem bei weichen Materialien bemerkbar macht.

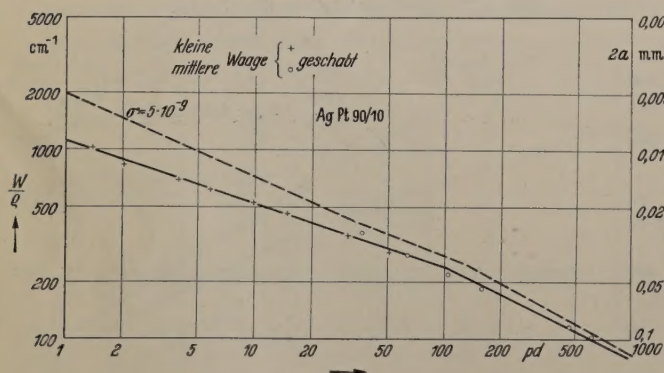


Abb. 10. Lastabhängigkeit von W/q für die Legierung Ag Pt 90/10.

An Silberdrähten (Abb. 6), die durch längeres Liegen an der Luft eine dicke Fremdschicht erhalten hatten, ergab sich zuerst ein ziemlich hoher Widerstand, der aber unter der Belastung eine starke zeitliche Abnahme zeigte¹ und schließlich einen Endwert erreichte,

¹ Die Widerstandsabnahme ist wesentlich stärker als die durch elastische Nachwirkung allein bedingte (vgl. S. 318).

der nahezu auf der gestrichelten Kurve liegt. Der gemessene Wert ist bei 4 p als Dreieck eingetragen. Die gestrichelte Kurve ist ebenfalls berechnet unter der Annahme einer dünnen Fremdschicht, die durch Tunneleffekt überwunden wird, mit dem spezifischen Hautwiderstand $\sigma = 5 \cdot 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Der Meßpunkt bei 4 p liegt fast genau auf dieser Kurve. Die anfangs dicke Fremdschicht wird offenbar unter der Wirkung der Last weggedrückt, und es bleibt nur die festhaftende einmolekulare Schicht auf jedem Draht übrig. Sie besteht wahrscheinlich aus Oxyd oder Sulfid.

Gold (Abb. 7) verhält sich ähnlich. Nachdem die Golddrähte nach der Reinigung durch Schaben von Hand zwei Wochen der Zimmerluft ausgesetzt waren, ergab sich die obere Meßkurve, die in der Nähe der theoretischen Kurve mit dünner Schicht ($\sigma = 5 \cdot 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}^2$) liegt. Da aber die Schicht ziemlich dick war und bei den einzelnen Meßpunkten nicht der Endzustand abgewartet wurde, kommt ein an vielen Beispielen beobachteter charakteristischer Buckel in der Kurve zustande, der wohl folgendermaßen zu erklären ist. Eine dicke Fremdschicht bedingt eine Verkleinerung der Austrittsarbeit aus dem Metall und demnach eine Abnahme des Kontaktwiderstandes (S. 314). Die größere Dicke bedingt dagegen eine Vergrößerung des Widerstandes. Wird nun die Belastung erhöht und die Schicht dünner, indem die Fremdschicht gepreßt oder zum Teil zur Seite gedrückt wird, so nimmt der Widerstand ab. Die gleichzeitige Erhöhung der Austrittsarbeit bedingt dagegen eine Zunahme des Widerstandes. So kann es kommen, daß der Kontaktwiderstand trotz erhöhter Belastung zunächst konstant bleibt oder sogar etwas zunimmt. Ein solcher Verlauf wurde in allen Fällen beobachtet, bei denen es sich um dickere Fremdschichten handelt, die durch die Belastung dünner werden.

Wesentlich anders als Gold und Silber verhält sich Platin (Abb. 8). Auch bei frischgeschabten Drähten ist ein Schichtwiderstand mit $\sigma = 5 \cdot 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}^2$ vorhanden. Die Schicht ist dünn. Schon MEISSNER und HOLM haben im Jahre 1932 beobachtet, daß sich bei Pt ein reinmetallischer Kontakt nur nach stundenlangem Ausglühen im Vakuum herstellen ließ und daß sofort nach Zulassen von Luft eine Erhöhung des Widerstandes eintrat. Noch höhere Widerstände ergaben, wie die Abb. 8 zeigt, unsere Messungen bei poliertem Platin. Die Meßpunkte liegen wieder auf einer für dickere Schichten kennzeichnenden, buckligen Kurve. Das Polieren bewirkt wohl eine Auflockerung und Verdickung der schon vorhandenen Fremdschicht². Auch verschiedene andere Erfahrungen sprechen dafür, daß sich Platin an Luft stets mit einer schlecht leitenden Oxydschicht überzieht.

Wir führen noch als Beispiele das Verhalten der Legierungen Ag Pt 70/30 und Ag Pt 90/10 an.

Ag Pt 70/30 hat einen ziemlich großen spezifischen Widerstand, ist also für den Nachweis einer Fremdschicht ungünstig. Trotzdem ist sie wenigstens im elastischen Bereich deutlich bemerkbar, auch bei frisch geschabten Drähten (Abb. 9).

Ag Pt 90/10 hat einen relativ geringen spezifischen Widerstand, so daß eine Schicht leicht nachweisbar sein muß. Bei frisch geschabten Drähten ist aber keine

² Vgl. die ganz andere Wirkung des Polierens bei Ag (Abb. 6).

Schicht zu finden. Diese Legierung verhält sich wegen ihres geringen Pt-Gehaltes wie Silber (Abb. 10).

Mit keinen Materialien außer den erwähnten konnte in Luft reinmetallischer Kontakt erhalten werden. Ziemlich großen Schichtwiderstand zeigen Drähte aus frisch geschabtem Ni mit $\sigma = 2 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}^2$ (Abb. 11). Diese Beispiele mögen zur Illustration genügen.

Genaueren Einblick in den Einfluß der Oberflächenkrümmung der Oberflächenstruktur und der Schichtwirkung erhält man, wenn man die Schwankungen von solchen Einzelmessungen betrachtet, die jeweils an einer anderen Stelle der Oberfläche gemacht wurden und die von R. SCHLÄFER an sehr weichen Golddrähten beobachtet wurden. Die Drähte wurden den Versuch einer Deutung geben wir im folgenden. Auf verschiedene Weise vorbehandelt (vgl. S. 315).

Wir betrachten zunächst Abb. 12, die Einzelmessungen an Golddrähten, die mit der Hand geschabt wurden, enthält. Im elastischen Gebiet ist nach (5) bzw. (7) der Widerstand vom Krümmungsradius abhängig. Für einen Radius von 0,5 mm (Fall der glatten Zylinderoberfläche) gilt theoretisch die gestrichelte Kurve ohne Fremdschicht und die strichpunktierter mit dünner Fremdschicht. Bei einem unendlichgroßen Krümmungsradius $r = \infty$ (Fall zweier ebener Flächen) ist der Widerstand Null. Die Kurve müßte in diesem Fall mit der Abszissenachse zusammenfallen. Bei dem anderen Extremwert $r = 0$ (Fall einer Kante oder Spitze) tritt sofort plastische Verformung auf, wobei die Spitze oder Kante eingeebnet wird. Bei geschabten Drähten wird dabei im allgemeinen ein Krümmungsradius von mindestens 0,5 mm (wahrscheinlich aber größer) sich einstellen, weil durch das Schaben der Krümmungsradius der Flächen im allgemeinen vergrößert wird. Im elastischen Gebiet liegen deshalb die Meßwerte unterhalb der gestrichelten bzw. strichpunktierter Kurve. Die Streuung ist sehr stark, weil die geschabten Drähte glatte Flächen mit stark variabler Krümmung besitzen. Die Aufspaltung in zwei Kurvenscharen zeigt, daß auch ein frisch geschabter Golddraht nicht über die ganze Oberfläche frei von Fremdschicht ist. Fremdschichtfreie und fremdschichtbedeckte Stellen wechseln einander ab. Im plastischen Bereich laufen beide Kurvenscharen durcheinander. Einige Kurven, die im elastischen Gebiet unterhalb der Geraden mit der Neigung $-\frac{1}{3}$ liegen, liegen hier höher als die theoretische Gerade mit der Neigung $-\frac{1}{2}$. Das ist auf die Erhöhung des Fließdrucks durch das Schaben zurückzuführen, die sich besonders bei weichem Material bemerkbar machen kann. Die theoretische Gerade ist mit dem kleineren Fließdruck des unbearbeiteten Materials gezeichnet. Man könnte auch vermuten, daß bei der Vergrößerung der Kontaktfläche durch stärkere Belastung mit Fremdschicht behaftete Teile der Oberfläche von der Kontaktfläche erfaßt werden. Da aber geschabte Drähte stark aneinander haften [3], kommt diese Erklärung kaum in Betracht. Starkes Haften setzt eine wesentlich reine Berührungsfläche voraus. Von den Meßkurven der höher gelegenen Schar verlaufen einige im plastischen Bereich wie die Kurven für reinmetallischen Kontakt. Bei der vergrößerten Kontaktfläche überwiegt hier schließlich der fremdschichtfreie Anteil. Eine Mittelung über die an reinen Stellen gemessenen Kurven ergibt eine befriedigende Über-

einstimmung mit den theoretischen Geraden. Das gilt auch für die anderen Vorbehandlungen der Drähte (außer für Polieren mit Poliermittel).

Aus dieser Tatsache kann man nicht mit Sicherheit auf völlige Fremdschichtfreiheit der Kontaktflächen schließen, weil eine teilweise Bedeckung der Kontaktstelle mit Fremdschicht den Widerstand nur wenig

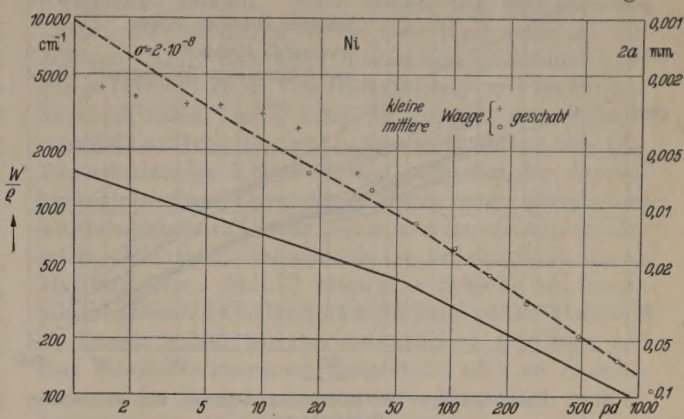


Abb. 11. Lastabhängigkeit von W/q für Ni.

erhöht. Eine genauere Entscheidung ergibt erst die Untersuchung des Haftens oder der Thermokraft die nur an einer Kontaktstelle mit Fremdschichtresten auftritt, wenn der eine Draht erwärmt wird (BENEDICKS-Effekt vgl. Bericht III [4]).

Betrachten wir nun Abb. 13, die Messungen an geätzten Golddrähten wiedergibt. Gleich nach der

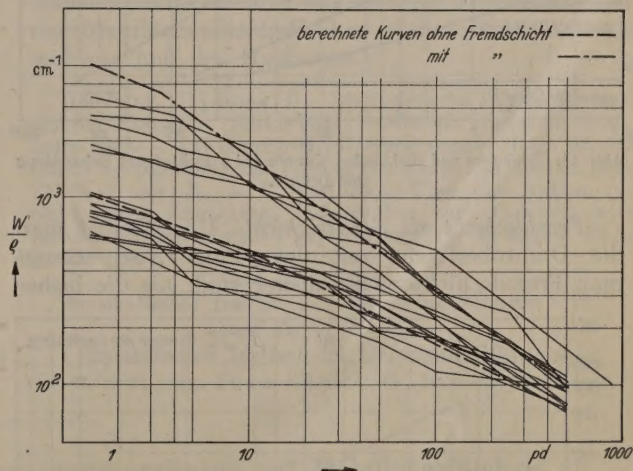


Abb. 12. Einzelmessungen der Lastabhängigkeit von W/q an Golddrähten, die von Hand geschabt waren.

Säuberung durchgeführte Messungen ergaben einen reinmetallischen Kontakt. Im elastischen Bereich ist die Streuung gering, im plastischen kaum vorhanden. Im elastischen Bereich tritt offenbar ziemlich gute Ausnivellierung der zahlreichen feinen Rauigkeiten und Spitzen ein, bis der normale Drahtradius von 0,5 mm erreicht wird. Das Haften geätzter Drähte aneinander ist gering. In den Vertiefungen der Rauigkeit bleiben wahrscheinlich Fremdschichten zurück, die als Störstellen das Haften herabmindern. Von diesen Gruben aus dürfen auch im Verlauf einiger Tage die Fremdschichten anwachsen, wenn man die frisch geätzten und gesäuberten Drähte liegen läßt (obere Kurvenschar). Daher steigen die Werte von W/q nach einigen

Tagen an. Im elastischen Bereich berühren sich die Drähte mehr an den höher gelegenen, offenbar noch reinen Teilen der Oberfläche, deshalb liegen die Meßpunkte unter der Geraden für Fremdschichtbedeckte Kontakte. Im plastischen Bereich überwiegen die

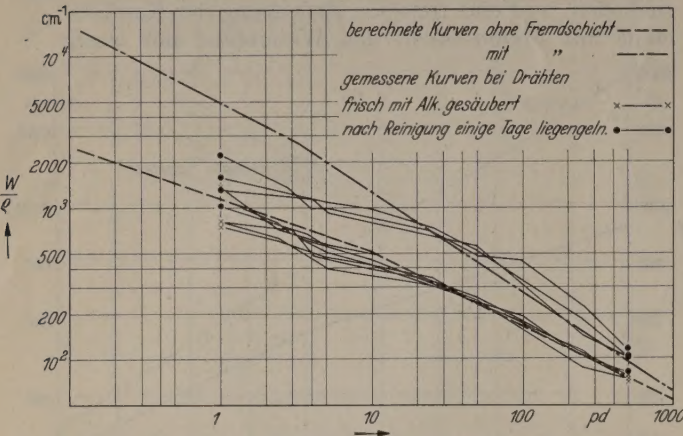


Abb. 13. Einzelmessungen der Lastabhängigkeit von W/ρ an geätzten Golddrähten.

Fremdschichtanteile, so daß die Meßpunkte nun auf der strichpunkttierten Geraden liegen und von den Meßpunkten für reinmetallische Kontakte vollständig getrennt sind.

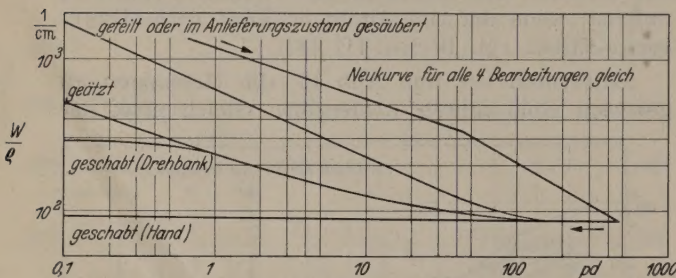


Abb. 14. Neukurve und rückläufige Kurven bei verschiedener Behandlung der Drähte.

Fremdschicht als Schutzschicht. Überstreicht man die Drahtoberfläche mit dem Finger, so erzeugt man Fremdschichten, die dicker sind, als die bisher

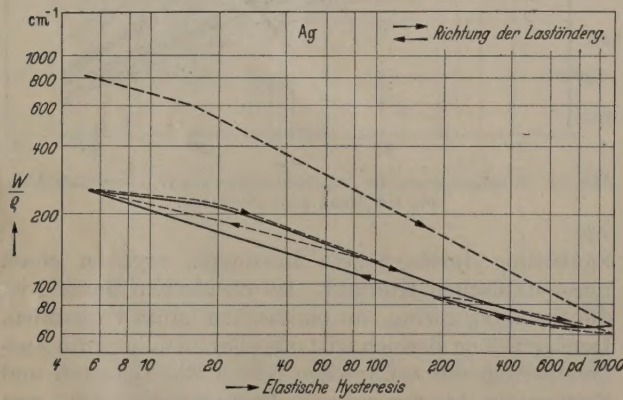


Abb. 15. Hysteresisschleifen.

betrachteten Schichten und deshalb eine stärkere Erhöhung des Widerstandes bedingen. Der Widerstand solcher Schichten wird bei längerer Belastung mit der Zeit kleiner.

Das Aufbringen von Fremdschichten, die am besten aus den langen polaren Molekülen pflanzlicher oder tierischer Öle bestehen, sog. Epilamenschichten, kann

von großem Vorteil sein. Trotz der Dicke einer einmolekularen Schicht derartiger Moleküle von der Größenordnung von mindestens 20 Å ist der Widerstand, der sich einstellt, wenn die äußeren Ölschichten bis auf die eine sehr fest am Material haftende einmolekulare Schicht fortgedrückt sind, nur wenig größer als der Widerstand eines rein metallischer Kontaktes. Die festhaftende sog. Epilamenschicht

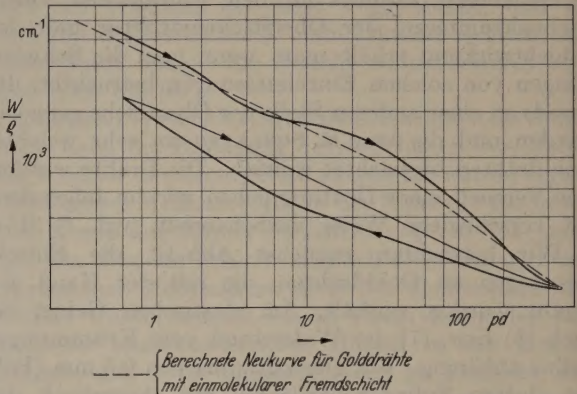


Abb. 16. Hysteresisschleife bei nicht haftendem Kontakt.

deren Moleküle wie die Borsten einer Bürste auf dem Metall ausgerichtet sind, schützt das Metall vor chemischen Einflüssen. Wir haben solche Schutzschichten auf Silberdrähten mit Rizinusöl erzeugt. Der Kontaktwiderstand blieb während sehr langer Zeit konstant, während der Widerstand eines ungeöhlten Drahtes in der gleichen Zeit und unter gleichen Bedingungen

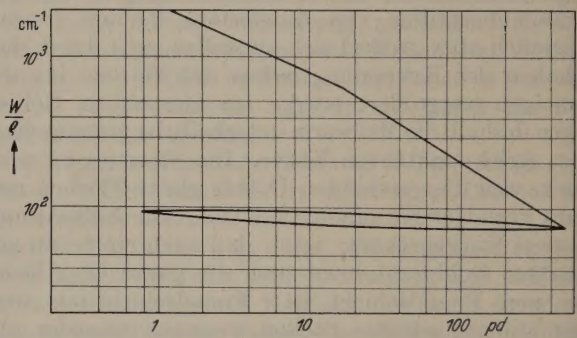


Abb. 17. Hysteresisschleife bei stark haftendem Kontakt.

stark anstieg. Geölte Silberdrähte zeigten auch unveränderten Kontaktwiderstand trotz Einwirkung von Schwefelammoniumdämpfen, während ungeölte Kontakte dabei in kürzester Zeit unbrauchbar wurden.

2. Elastische Nachwirkung.

Stellt man einen Kontakt mit einer bestimmten Last her an einer, von einer dicken Fremdschicht freien Stelle, so findet man trotzdem nicht sofort einen stabilen Wert für den Widerstand, vielmehr fällt er noch längere Zeit, unter Umständen stundenlang ein wenig ab, um schließlich asymptotisch einem konstanten Wert zuzustreben. Diese Widerstandsabnahme wird bei größerer Belastung geringer und erfolgt auch in kürzerer Zeit als bei kleinen Lasten. Tabelle 1 zeigt die relative Widerstandsabnahme bei Gold, Silber und Platin in 30 min.

Die kleinere Abnahme bei Pt im Vergleich zu der bei Ag und Au zeigt vielleicht qualitativ einen Zusammenhang mit dem Elastizitätsmodul an, der bei

Tabelle 1.

	Au	Ag	Pt
bei 20 p.	18%	19%	8%
bei 8000 p.	8%	9%	1,6%

Pt ungefähr doppelt so groß ist wie bei Au und Ag. Diese Widerstandsabnahme ist auf elastische Nachwirkung zurückzuführen, die dadurch zustande kommt, daß schon bei kleinen Verformungen in Wirklichkeit elastische und plastische Vorgänge beteiligt sind. Die plastischen Vorgänge sind aber zeitabhängig. Der auf S. 315 erwähnte Meßplan bezweckte den Einfluß der Nachwirkung möglichst auszuschalten.

3. Rückläufige Kurve und Hysteresiserscheinung.

Bei den bisher wiedergegebenen Messungen wurde die Lastabhängigkeit des Kontaktwiderstandes nur bei steigenden Lasten an vorher noch nicht deformierten Stellen gemessen (sog. Neukurve). Im folgenden beschreiben wir das Verhalten des Kontaktes, wenn die Kontaktstelle schon mit einer größeren Last vorbelastet war und zwar zunächst die rückläufige Kurve, d. h. den Verlauf des Kontaktwiderstandes an einer vorher schon belasteten Stelle mit *abnehmender* Last.

Während der Verlauf der Neukurve bei Kontakten ohne Fremdschicht im wesentlichen unabhängig von der Struktur der Oberfläche ist, ist bei Entlastung der Verlauf der *W/ρ*-Kurven sehr stark von der Bearbeitung, vor allem von der Rauigkeit der Oberfläche abhängig (Abb. 14). Bei geschabten Golddrähten wird die Berührungsfläche während der Entlastung nur wenig kleiner. Das bedeutet, daß geschabte Drähte stark aneinander haften. Bei Proben im Anlieferungszustand, die nur durch Abreiben mit Alkohol gereinigt wurden, zeigt die rückläufige Kurve einen etwa ebenso steilen Verlauf wie bei gefeilten Drähten. Solche Drähte haften fast gar nicht. Anschließend an diese Beobachtungen wurde der Haftvorgang näher untersucht, worüber in einer Sonderveröffentlichung berichtet wird [3].

Bei Messungen an vorbelasteten Kontakten sollte man erwarten, daß die Deformation nunmehr rein elastisch sei. Die ab- und aufwärts gerichteten Messungen müßten dann die gleiche Kurve ergeben.

Abb. 15 zeigt, daß dies nicht der Fall ist. Die Kurven bilden eine Schleife. Das beruht auf elastischer Hysteresis, bedingt durch ein Nebeneinander von elastischen (reversiblen) und plastischen (irreversiblen) Vorgängen. Daß bei der Umkehr an irgendeiner Stelle der Schleife die Kurve wieder in den letzten Umkehrpunkt einläuft, zeigt, daß es sich um eine normale Hysteresis handelt. Auch schon bei sehr kleinen Lasten im elastischen Gebiet tritt Hysteresis auf, ein Zeichen dafür, daß auch hier schon plastische Vorgänge beteiligt sind. Um Haftvorgänge mit Sicherheit auszuschließen, muß man Messungen mit Fremdschichtkontakten, die nicht haften, betrachten (Abb. 16). Die rückläufige Kurve verläuft nun bei der doppellogarithmischen Darstellung nach einer plastischen Verformung parallel zur Neukurve im *elastischen* Bereich. Die Hysteresisschleife ist unbeeinflußt durch Haftvorgänge. Abb. 17 zeigt eine Schleife bei einem stark haftenden Goldkontakt, die ganz anders aussieht.

Damit haben wir die wesentlichen Einflüsse auf den Kontaktwiderstand dargestellt und an charakteristischen Beispielen erläutert. Man sieht, welche komplizierten Verhältnisse hier vorliegen.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit werden sämtliche Einflüsse diskutiert, die die Lastabhängigkeit des Widerstandes von Kreuzdrahtkontakten aus Edelmetallen und deren Legierungen beeinflussen. Im einzelnen werden untersucht:

Der Einfluß, der durch die Abhängigkeit des Fließdruckes von der Last (Verfestigung) bedingt ist, der Einfluß einmolekularer und dickerer Fremdschichten, der Oberflächenbeschaffenheit, der elastischen Nachwirkung und der Hysteresis.

Literatur. [1] HOLM, R.: Die technische Physik der elektrischen Kontakte. Berlin 1941. — Electric Contacts. Stockholm 1948. — [2] HERTZ, H.: J. reine angew. Math. **92**, 156 (1881). — Handbuch der Physik, Bd. VI, S. 275. Berlin 1928. [3] KAPPLER, E., u. R. SCHLÄFER: Über das Haften von elektrischen Kontakten, insbesondere von Goldkontakten (erscheint demnächst). — [4] DIETRICH, I.: Z. angew. Phys. **1**, 377 (1949).

Prof. Dr. E. KAPPLER,
Physikalisches Institut der Universität Münster i. W.

Prof. Dr. E. RÜCHARDT,
Physikalisches Institut der Universität München.
Dr. R. SCHLÄFER, Firma Schott u. G., Landshut a. d. Isar.

Untersuchung von Oxydations- und Korrosionsvorgängen auf Metalloberflächen mit Hilfe der Messung der Voltaspannung.

Von H. NEUERT und H. HÄNSEL, Weil a. Rh.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 14. April 1950.)

Einleitung.

Bekanntlich hängt die Austrittsarbeit der Elektronen aus einer Metalloberfläche von deren besonderer Beschaffenheit ab. Frühere (vgl. z.B. [1]), sowie einige eigene Vorversuche haben nun gezeigt, daß es deshalb möglich ist, zeitliche Veränderungen auf einer Metalloberfläche mit Hilfe der Messung der Elektronenaustrittsarbeit während kurzer Zeitintervalle, aber auch über längere Zeiträume hin zu verfolgen. Bei diesen Versuchen ist unter anderem der

normale Zustand einer Metalloberfläche durch Schaben oder Schmirgeln verändert worden. Als Folge dieser Bearbeitung waren Änderungen der Austrittsarbeit um 0,5 bis 1 V aufgetreten. Die Austrittsarbeit hatte sich zunächst rasch, dann langsamer dem Ausgangswert wieder genähert.

Die Elektronenaustrittsarbeit läßt sich in verhältnismäßig einfacher Weise mit Hilfe der Messung der Voltaspannung zwischen der zu untersuchenden Oberfläche und einer Bezugsoberfläche (z.B. aus Ta

oder Au) bestimmen. Die Voltaspannung ist bekanntlich proportional der Differenz der Elektronenaustrittsarbeiten. In der Literatur findet man hierfür häufig auch die Bezeichnung Kontaktpotentialdifferenz.

Die bisherigen Untersuchungen ließen es durchaus als aussichtsreich erscheinen, mit Hilfe der Messung der Voltaspannungen allgemein die Vorgänge beginnender Korrosion von Metallen in Gasen und Dämpfen in ihrem zeitlichen Ablauf näher zu studieren. In der vorliegenden Arbeit sollen einige Resultate einer Reihe von Versuchen beschrieben werden, die insbesondere im Hinblick auf das Korrosionsverhalten von Al und Dural durchgeführt wurden.

Dazu wurden die zu untersuchenden Metalle zunächst mechanisch bearbeitet (geschmiegelt). Die sich anschließende Änderung der Oberflächen in normaler Luft wurde sorgfältig über längere Zeiträume untersucht. Schließlich wurden die Bedingungen der zeitlichen Veränderung der Oberfläche dadurch variiert, daß die Veränderungen in Atmosphären vor sich gingen, die Wasser- und Säuredämpfe verschiedener Konzentration enthielten. Das wohlbekannte verschiedenartige Verhalten der Metalle gegenüber dem Einfluß von Säuredämpfen (Korrosion) kam nun auch in einer Verschiedenheit des zeitlichen Verlaufs der Änderung der Voltaspannung zum Ausdruck.

Apparatur.

Die Voltaspannung wurde mittels der KELVINschen Methode in einer von MEYERHOF [2] angegebenen Anordnung gemessen. Als Bezugsoberfläche diente meist Tantal. Die Versuchsanordnung ist im einzelnen bereits früher beschrieben worden [3]. Eine der beiden Platten eines veränderlichen Kondensators von 20 mm Durchmesser ist mit dem auf Potential 0 befindlichen Gitter einer Verstärkerröhre verbunden. Die andere Platte ist isoliert angebracht und kann mittels Druckfedervorrichtung von Hand rasch aus einem anfänglichen Abstand von 6 bis 8 mm in einen Abstand von etwa 0,1 mm gebracht werden. Die dabei auftretenden Ladungsstöße werden nach Verstärkung auf einem Kathodenstrahloszillographen sichtbar gemacht. Zur Messung der Voltaspannung wurde an die bewegliche Platte eine veränderliche Hilfsspannung angelegt. Diese wurde so lange variiert, bis die am Gitter induzierte Ladung, bzw. der am Oszillographen beobachtete Ausschlag gerade Null war. Diese kompensierende Spannung ist dann gerade die Voltaspannung. Sie kann mit dieser Methode bequem auf 0,01 V genau bestimmt werden.

Bearbeitung der Metalloberflächen.

Da ein besonderes Interesse am Korrosionsverhalten von Al und Dural besteht, wurden hier vor allem Versuche an diesen Metallen, ferner auch an Zn, Fe, Pb unternommen. Die Oberflächen wurden meist zunächst grob und dann fein von Hand geschmiegelt, in einigen Fällen auch poliert und mit Alkohol abgespült. Die in Abb. 1—3 wiedergegebenen Versuchsergebnisse entsprechen alle nur geschmiegelten Oberflächen. Dabei blieben vermutlich Schmiegel- und Metallstaubreite auf der Oberfläche hängen. Möglicherweise sind diese Reste, sowie Unterschiede im Schmiegelvorgang dafür verantwortlich, daß Proben des gleichen Materials und der gleichen Be-

arbeitung gelegentlich etwas verschiedene Absolutwerte der Voltaspannung aufwiesen, z.B. bei Dural in Abb. 2. Ob geringfügige Härteunterschiede, die zwischen diesen beiden Duralproben vorhanden waren, einen Einfluß auf die Absolutwerte ausüben, kann aus den bisherigen Versuchen noch nicht eindeutig entschieden werden. Hierbei zeigte das weichere Material immer die niedrigeren Werte. Es soll daher bei der Betrachtung der Abb. 1—3 weniger auf die gemessenen Absolutwerte als vielmehr auf den Verlauf der zeitlichen Änderung der Voltaspannung geachtet werden.

Zunächst war wichtig, das Verhalten der Metalle bei Einwirkung von Sauerstoff zu studieren. Man kann wohl annehmen, daß beim Schmiegeln sich zu einem wesentlichen Teil die reine Metalloberfläche ausbildete. Es wurde also wahrscheinlich die allmähliche Oberflächenoxydation gemessen.

Zur Messung der Einwirkung von säurehaltiger Atmosphäre wurde das Metallstück nach dem Schmiegeln in einen Exsiccator gebracht, in dem sich eine Schale mit der verdünnten Säure befand. Dabei wurde der zeitliche Verlauf des Angriffs auf die Metalloberfläche verfolgt. Für die Messung wurden die Metallstücke kurzzeitig aus dem Exsiccator herausgenommen, wodurch natürlich die Exsiccatoratmosphäre gestört wurde. Dadurch können vor allem die Meßwerte in den ersten Minuten beeinflusst worden sein. In einigen Fällen wurde die Einwirkung von Säuredämpfen auf eine bereits oxydierte Oberfläche untersucht. Hierzu waren die Metalle zunächst einige Wochen in einem trockenen Exsiccator aufbewahrt worden. Dann wurden die Metalle in den säuredampfhaltigen Exsiccator gebracht und die Messungen in der üblichen zeitlichen Reihenfolge vorgenommen.

Meßresultate und Diskussion.

1. Oxydation an Luft.

a) *Aluminium und Dural.* Der bei Al und Dural gefundene Verlauf der zeitlichen Änderung der Voltaspannung geht aus Abb. 1 hervor. Von Anfangseffekten vorerst abgesehen, nahm diese in beiden Fällen zunächst logarithmisch mit der Zeit zu (Teil II der Kurven 1a und 1b). Der weitere Verlauf der Kurven zeigte in allen Fällen eine raschere Zunahme der Voltaspannung an (Teil III). Diese Unterscheidbarkeit in verschiedene Gebiete war gerade bei Al und Dural vollkommen reproduzierbar. Es war schon bei den Vorversuchen der Eindruck entstanden, daß die Voltaspannung sich in den allerersten Minuten nach der Bearbeitung besonders rasch änderte. Dieser Anfangseffekt wurde besonders an einigen nur kurze Zeit grob geschmiegelten Proben von Dural untersucht. Abb. 2 zeigt, daß die Voltaspannung in den ersten 200 sec nach dem Schmiegeln wesentlich schneller ansteigt (Teil I), als es dem Teil II entsprechen würde. Die Teile I und II der Abb. 1 und 2 entsprechen einander. Auf eine rasche Erniedrigung der Austrittsarbeit bei Al nach Schaben schloß bereits GERDING [4] aus einer Verschiebung des Schwellenwertes des photoelektrischen Effektes nach dem Roten hin. Ein ähnliches Verhalten wie Al und Dural zeigte auch Zn (Abb. 2c). Hier handelt es sich um Relativmessungen gegen Ag. Da der Anfangseffekt von besonderer Bedeutung für den Beginn des O_2 -Angriffs

auf die Metalloberfläche ist, wurde er z.B. bei Dural besonders sorgfältig untersucht. Er war gut reproduzierbar. Bei 6 Messungen an demselben Material waren die Meßresultate kaum voneinander verschieden.

Man kann vermuten, daß man es hier mit Vorgängen auf der allerobersten Schicht zu tun hat. Nach früheren Versuchen von HENNINGS [5], WELCH [6], KLEIN und LANGE [1], ferner nach neueren Untersuchungen von MEYERHOF und MILLER [2] und von MEYERHOF [7] treten solche Anfangsänderungen aber auch bei einer Reihe anderer Metalle nach mechanischer Bearbeitung (z.B. Schmirgeln oder Schaben) mehr oder weniger stark auf. Sie werden teilweise auf Strukturänderungen zurückgeführt. O₂-Adsorptionsversuche von DUBOIS [8] bei normalen Temperaturen an verschiedenen Metallen, sowie Versuche von EVANS und MILEY [9] bei erhöhten Temperaturen an Cu und Fe, ferner die Versuche von MEYERHOF [7] an Ta, W und Si in verschiedenen Gasatmosphären weisen darauf hin, daß der Effekt im wesentlichen der Adsorption von O₂ an die Oberfläche zuzuschreiben ist. Solche Erscheinungen lassen sich offenbar besonders gut mit Hilfe der Messung der Voltaspannung verfolgen. Neuerdings hat KRAMER [10] gezeigt, daß man in einem Spitzenzähler eine zunächst sehr starke, dann rasch abklingende Erhöhung des Nulleffekts nach mechanischer Bearbeitung z.B. bei Al oder Pt erhält. Diese Erscheinung ist vermutlich identisch mit der Beobachtung der raschen Änderung der Voltaspannung nach Bearbeitung. Die Herabsetzung der Elektronenaustrittsarbeit hat dort die spontane starke Emission von Elektronen zur Folge.

Es soll jedoch darauf hingewiesen werden, daß der Anfangseffekt (Teil I) auch in Zusammenhang stehen könnte mit einer z.B. von PAETOW [11] und von GÜNTHERSCHULZE [12] näher studierten Erscheinung. Wenn sich nämlich Ionen auf isolierenden Stellen (im vorliegenden Falle Metalloxydresten) auf einer Metallunterlage gebildet haben, dann treten infolge der „Elektronenemission durch hohe Feldstärken“ spontan zusätzlich Elektronen aus der Oberfläche aus. Anscheinend ist für die Zeit des Vorhandenseins der Ionen auf der Oberfläche die Elektronenaustrittsarbeit herabgesetzt (vgl. hierzu auch [3]). Die Abklingzeit für den genannten Effekt beträgt einige Sekunden bis Minuten. Der Effekt war bei PAETOW besonders stark an Al-Oxyd und Mg-Oxyd aufgetreten. Es wäre nun denkbar, daß beim Schmirgelvorgang Ionen gebildet wurden, die sich an hängengebliebenem Metallstaub anlagerten. Es ist dann allerdings schwer verständlich, daß der hier beobachtete Anfangseffekt so gut reproduzierbar auftrat, da die Oberfläche immer kräftig blank geschmirgelt worden war, während die Elektroden bei PAETOWS und GÜNTHERSCHULZES Versuchen reine Oxydoberflächen waren. Zur Klärung der Frage, ob und in welchem Maße der PAETOWsche Effekt an dem beschriebenen Anfangseffekt beteiligt ist, sind weitere Versuche notwendig.

Das Oberflächenwachstum der obersten Oxydschicht erfolgt nach den Ergebnissen der Korrosionsforschung in dem Zeitintervall (von etwa 100 min), das hier durch Teil II gekennzeichnet ist. Der Zustand der Oberfläche in diesem Zeitraum gerade bei den rasch oxydierenden Metallen ist auch in anderem Zusammenhang mehrfach diskutiert worden [13], [14].

Es ist naheliegend, in erster Näherung anzunehmen, daß bei der Messung der Voltaspannung oxydierender Metalloberflächen die oxydierte und die reine Metalloberfläche entsprechend ihrem Flächenanteil am Kondensator und entsprechend dem für das reine Metall und das Oxyd geltenden Elektronenaustrittspotential an der Aufladung des Kondensators beteiligt sind. Diese Annahme wurde durch eine Versuchsreihe gestützt, wobei eine zunächst während mehrerer Tage

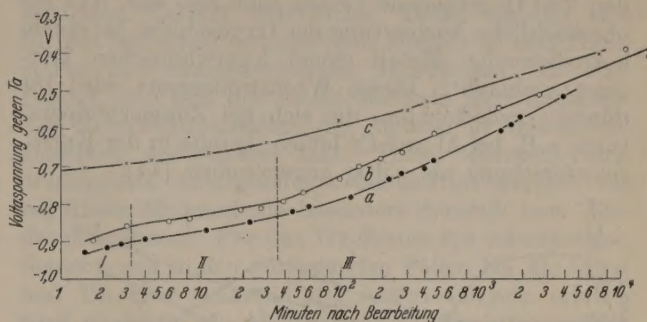


Abb. 1. Änderung der Voltaspannung bei Al und Dural in trockener Luft. a Al geschmirgelt; b Dural geschmirgelt (ausgehärtet); c Al sandgestrahlt.

oxydierte Al-Probe zur Hälfte der Oberfläche geschmirgelt wurde. Die Probe war in der Apparatur so versetzt worden, daß wahlweise die geschmirgelte oder die ungeschmirgelte Oberfläche als die eine Kondensatorseite bei der Messung wirkte. Es zeigte sich, daß die oxydierte Hälfte stets die konstante Voltaspannung von etwa 0,54 V beibehielt, während die Voltaspannung des geschmirgelten Teils von einem

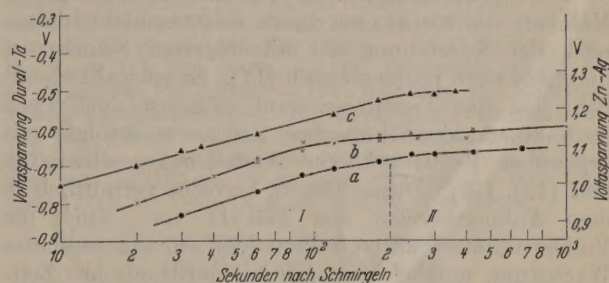


Abb. 2. Änderung der Voltaspannung kurzzeitig nach dem Schmirgeln. a und b Dural (verschiedene Härte); c Zn.

Anfangswert von 0,84 V (40 sec nach Ende des Schmirgelns) auf 0,73 V (nach 6 min) abfiel. Es sei nun P_1 die Voltaspannung des reinen Oxyds gegen das Bezugsmetall, P_2 die des reinen Metalls. Ist ferner f der relative Anteil der oxydierten Oberfläche, so gilt für die gemessene Voltaspannung $P(t)$

$$f \cdot P_1 + (1 - f) P_2 = P(t). \quad (1)$$

Aus den Messungen geht hervor, daß im Teil II

$$P(t) = a \log(t + 1) + b \quad (2)$$

ist. Aus (1) und (2) folgt für das Oberflächenwachstum der Oxydschicht

$$f(t) = \frac{a}{P_1 - P_2} \log(t + 1) + \frac{b - P_2}{P_1 - P_2}, \quad (3)$$

die Wachstumsgeschwindigkeit ist

$$\frac{df}{dt} = \frac{a}{P_1 - P_2} \frac{1}{t + 1}. \quad (4)$$

Setzt man für $t=0$ auch $f=0$ und $(df/dt)_0=v_0$, dann wird

$$\text{und} \quad \left. \begin{aligned} b &= P_2; & f(t) &= v_0 \log(t+1) \\ \frac{df}{dt} &= v_0 \frac{1}{t+1} = v_0 \exp\left(-\frac{f(t)}{v_0}\right) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Die Annahme dieser Anfangswerte hat aber infolge des Anfangseffektes nur formale Bedeutung. Das für den Teil II gefundene Gesetz sagt also aus, daß die oberflächliche Ausbreitung der Oxydschicht bei einem korrodierenden Metall einem logarithmischen Zeitgesetz gehorcht. Dieses Wachstumsgesetz wird für dünne Oxydschichten, die sich bei Zimmertemperaturen z.B. bei Al und Cr bilden, bereits in der Korrosionsforschung als gültig angenommen [14].

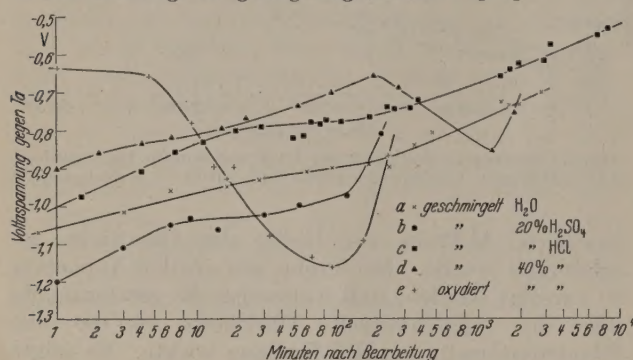


Abb. 3. Einfluß von Säuredämpfen auf die Änderung der Voltaspannung bei Al.

Die Gesetzmäßigkeit für das Tiefenwachstum bei Metallen, die wie Al eine dünne Schutzschicht bilden, nach der Entstehung der allerersten Schicht ist durchaus noch problematisch [14]. Es ist wahrscheinlich, daß das Tiefenwachstum zunächst auch noch nach einem logarithmischen Zeitgesetz erfolgt, mit gegenüber Teil II größerer Wachstumsgeschwindigkeit [15], [16]. Dieses Gesetz herrscht vermutlich in dem Anfangsbereich von Teil III vor. Auch die Voltaspannungskurven weisen hier auf ein rascheres Wachstum, möglicherweise mit logarithmischer Zeitabhängigkeit hin. Der weitere Verlauf ist z.B. nach Messungen von VERNON [17] durch ein Gesetz der Form $W = (At + B)^{1/2}$ (W = gebildete Oxydmenge) bestimmt. Man kann annehmen, daß dieses von VERNON im Verlauf mehrerer Tage bis Wochen beobachtete Wachstum hier dem Endteil III entspricht, der sich ebenfalls über eine Meßzeit von mehreren Tagen erstreckt. Es ist aber nicht sichergestellt, ob die sich bei der Messung der Voltaspannung ergebenden Gesetzmäßigkeiten auch bei größeren Schichtdicken noch in linearem Zusammenhang mit dem Tiefenwachstum stehen. Es können also zunächst noch keine direkten Schlüsse aus dem Verlauf der Voltaspannungsmessungen im Bereich der größeren Zeiten auf die Wachstumsgesetze gezogen werden.

In Abb. 1 gibt Kurve c die Änderung der Voltaspannung einer Al-Probe nach Behandlung mit dem Sandstrahlgebläse wieder. Offenbar kommt hier der Anfangseffekt gar nicht mehr zum Ausdruck. Der allgemeine Kurvenverlauf entspricht demjenigen der Kurve a; Kurve c scheint aber nach größeren Zeiten hin verschoben. Diesen Befund kann man so verstehen, daß beim Sandstrahlen eine stärkere Aufrauung der Oberfläche stattfindet, wobei die wirk-

same Oberfläche stark vergrößert wird, so daß der Oxydationsprozeß schneller anlaufen kann.

b) *Eisen und Blei*. Die Änderungen der Voltaspannung für Fe und Pb nach Schmirgeln sind hier wesentlich kleiner als bei Al und Dural. Bei Pb tritt zunächst ein geradliniger Verlauf der Kurve, entsprechend Teil II der Al-Kurve bis zu etwa 100 min auf. Der weitere Verlauf entspricht Teil III der Al-Kurve. Demgegenüber wurde bei Fe ein nur geringer aber über die ganze Zeitdauer logarithmischer Anstieg gefunden. Der Kurvenverlauf entspricht der bekannten langsamen Ausbildung einer Oxydschicht bei diesen Metallen.

2. Korrosion von Al und Dural in säurehaltiger Atmosphäre.

a) *Al*. Die Änderung der Voltaspannung wurde unter Einwirkung von Salzsäuredämpfen und über Schwefelsäure untersucht. Über 20%iger Schwefelsäure (20 Volumenteile konzentrierter H_2SO_4 + 80 Volumenteile H_2O) erhielt man die Kurve 3b. Sie zeigt zunächst den steilen Anstieg entsprechend Teil I der Kurve 1a in noch ausgeprägterer Form. Daran schließt sich der flacher verlaufende Teil II an. Dieses Verhalten kann man so verstehen, daß der Oxydationsvorgang zunächst wie in trockener Luft, aber mit größerer Geschwindigkeit abläuft. Der rasche Anstieg im weiteren Verlauf, der dem Teil III entsprechen würde, deutet auf stärkeren Korrosionsangriff nach dem Ausbilden der obersten Oxydschicht hin. Bei Einwirkung von Salzsäuredämpfen schwacher Konzentration (20% HCl), vgl. Kurve 3c, erhält man nur etwas ausgeprägtere und länger gestreckte Anfangseffekte (Teil I und II). Im weiteren ist das Verhalten aber wenig von dem in Luft verschieden. Offenbar haben Salzsäuredämpfe so geringer Konzentration noch keinen merklichen Einfluß auf den Kurvenverlauf. Bei höherer Konzentration (40% HCl, Kurve 3d) verläuft die Oxydation zunächst einigermaßen normal (bis etwa 200 min). Es kommt dann aber anscheinend nicht mehr zur weiteren Ausbildung der normalen Deckschicht, vielmehr setzt dann ein rückläufiger Vorgang ein, der wieder zu einem Absinken der Voltaspannung führt. Die Endwerte schwanken stark; es war dann bereits eine Flüssigkeitsschicht auf der Probe feststellbar, so daß man keine eigentliche Voltaspannung mehr messen konnte. Der rückläufige Kurvenverlauf scheint einer teilweisen Zerstörung der bereits gebildeten Oxydschicht zu entsprechen.

Der Einfluß des bei diesen Versuchen immer vorhandenen Wasserdampfes wurde getrennt untersucht (Kurve 3a). Der Kurvenverlauf in seinen drei charakteristischen Abschnitten ist aber nur wenig von demjenigen in trockener Luft verschieden. Dieser Befund deckt sich mit Beobachtungen von STEINHEIL [15], wonach die Wachstumsgeschwindigkeit von der Anwesenheit von Wasserdampf kaum beeinflusst wird. Es ist daher anzunehmen, daß bei praktischen Versuchen eine sehr dünne Wasserdampfschicht mitgemessen worden ist. Doch scheint es, daß der durch die Messung der Voltaspannung verfolgte Korrosionsvorgang dadurch nicht wesentlich beeinflusst worden ist.

Für die Kurve 3d war charakteristisch, daß unter Einwirkung des HCl-Dampfes die Voltaspannung schließlich beträchtlich abfiel. Um nun zu studieren,

Die die HCl-Dämpfe eine bereits ausgebildete Oxydschicht angreifen, und wie sich dieser Angriff auf die Voltaspannung auswirkt, wurde eine zunächst längere Zeit in trockener Luft gelagerte Al-Probe dem Angriff von 40%igem HCl-Dampf ausgesetzt. Abb. 3e zeigt, daß bereits nach einer kurzen Anlaufzeit ein starker Abfall der Voltaspannung auftritt, der der bereits andeutenden Zerstörung der Oxydschicht entsprechen könnte. Der erreichte minimale Wert und der folgende rasche Anstieg sind möglicherweise der Bildung von Al—Cl-Verbindungen zuzuschreiben.

b) *Dural*. Unter den gleichen Bedingungen sind Versuche mit Dural vorgenommen worden. Im allgemeinen findet man die Korrosionseffekte in den Messungen der Voltaspannungen in gleicher Weise, aber in zum Teil ausgeprägterer Form wieder. Besonders auffallend sind z.B. bei der Wasserdampfkurve der sehr lang gestreckte Teil II, ferner das Abfallen der 3b entsprechenden Kurve nach dem Anfangseffekt. Schließlich ist in der 3d entsprechenden Kurve der Anfangseffekt erheblich verstärkt. Der Abbau der zuerst gebildeten Oxydschicht setzt dann aber bereits viel früher ein. Die Zerstörung der durch längere Lagerung gebildeten Oxydschicht (entsprechend Kurve 3e) erfolgt hier in der gleichen Weise. Allgemein kommt die stärkere Korrosionsanfälligkeit von Dural gegenüber Al auch in den Voltaspannungsmessungen zum Ausdruck.

Die Versuche haben gezeigt, daß sich das bekannte Korrosionsverhalten der untersuchten Metalle auch mit Hilfe der Messung der Voltaspannung verfolgen läßt. Es treten hier z.B. deutlich die verschiedenen Phasen des Wachstums der Oxydschicht hervor. Ein solches Wachstum hat auch eine rasche Änderung der Voltaspannung zur Folge. An Luft langsam korrodierende Metalle, wie z.B. Fe und Pb zeigen nun ganzen kleine Effekte; Metalle, die sich dagegen rasch mit einer Oxydhaut überziehen, wie z.B. Dural und Al, ergeben starke Änderungen. Die aus den Voltaspannungsmessungen unmittelbar ersichtlichen Gesetzmäßigkeiten für das Wachstum stimmen durchaus überein mit den in der Korrosionsforschung auf

andere Art und Weise gefundenen Wachstumsgesetzen. Besonders klar und eindeutig zeigen die Versuche für das Wachstum der allerobersten Schicht (Teil II) das logarithmische Wachstumsgesetz.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe der KELVINSchen Methode werden die Änderungen der Voltaspannung an geschmirgelten Oberflächen von Al, Dural, Zn, Fe und Pb in ihrem zeitlichen Verlauf untersucht. Dabei ergeben sich für die besonders untersuchten Metalle Al und Dural starke und charakteristische Änderungen. Es wird gezeigt, daß sich mit dieser Methode ganz allgemein das Korrosionsverhalten der Metalle in Gasen und Dämpfen untersuchen läßt. Dabei konnten rasch abklingende Anfangseffekte beobachtet werden, die bei dieser Meßmethode besonders deutlich zum Ausdruck kommen. Für das Wachstum der allerobersten Schicht, das in den vorliegenden Fällen bei Al, Dural und Pb etwa während der ersten 100 min erfolgt, wird eindeutig ein logarithmisches Wachstumsgesetz gefunden. Bei den Korrosionsversuchen in saurehaltiger Atmosphäre führen die Messungen zu Ergebnissen, die mit dem bekannten Korrosionsverhalten der Metalle in Einklang stehen.

Literatur. [1] KLEIN, O., u. E. LANGE: Z. Elektrochem. 44, 542 (1938). — [2] MEYERHOF, W. E., and R. W. MILLER: Rev. sci. Instrum. 17, 15 (1946). — [3] NEUERT, H.: Z. Naturforsch. 3a, 226 (1948). — [4] GERDING, H.: Z. phys. Chem. Abt. B 11, 1 (1930). — [5] HENNINGS, A. E.: Phys. Rev. 4, 228 (1914). — [6] WELCH, G. B.: Phys. Rev. 32, 657 (1928). — [7] MEYERHOF, W. E.: Phys. Rev. 71, 727 (1947). — [8] DUBOIS, E.: Ann. Phys., Paris 14, 627 (1930). — [9] MILEY, H. A., and U. R. EVANS: Nature, Lond. 139, 283 (1937). — [10] KRAMER, J.: Z. Physik 125, 739 (1949). — [11] PAETOW, H.: Z. Physik 111, 770 (1939). — [12] GÜNTHERSCHULZE, A.: Z. Physik 86, 778 (1933). — [13] RAETHER, H.: Z. Naturforsch. 4a, 582 (1949). — [14] MOTT, N. F.: Nature, Lond. 145, 996 (1940). — [15] STEINHEIL, A.: Ann. Phys. 19, 465 (1934). — [16] BAUER, O., O. KRÖHNKE u. G. MASING: Korrosion metallischer Werkstoffe, S. 105ff. — [17] VERNON, W. H. J.: Trans. Faraday Soc. 23, 150 (1927).

Dozent Dr. H. NEUERT, Weil a. Rh., Marktplatz 5.
Dr. H. HÄNSEL, Weil a. Rh.

Resonanzerscheinungen im gesteuerten Quecksilberniederdruckbogen bei ultrakurzen Wellen.

Von ALBERT HAUG, München.

Mit 4 Textabbildungen.

(Eingegangen am 19. April 1950.)

Einleitung.

Nachdem WEHNER [1] gezeigt hatte, daß sich ein Ig-Niederdruckbogen nicht nur mit statisch angelegten Spannungen, sondern auch mit Wechselspannungen ähnlich wie ein Hochvakuumrohr steuern läßt, hat SCHÄFER [2] einen solchen Bogen bei Hochfrequenz näher untersucht. Bestimmend für die Eigenschaften des Bogens erwiesen sich dabei die am Gitter aufsetzenden Schichten, die sich in erster Näherung wie in Plattenkondensator verhalten, dessen Plattenabstand aus der Raumladungsgleichung berechnet werden kann. Dehnt man analoge Versuche auf das Gebiet der Meter- und Dezimeterwellen aus, was im wesentlichen auf eine Messung der Impedanz des gesteuerten Bogens in diesem Bereiche hinausläuft, so

ergeben sich interessante Resonanzerscheinungen. Diese lassen sich teils als reine Eigenschaft des Plasmas deuten und entsprechen dann den bekannten, besonders von LANGMUIR und TONKS [3] beschriebenen Elektroneneigenschwingungen des Plasmas; teils ist jedoch gerade die durch die Steuerung bedingte Gitterschicht dafür verantwortlich.

1. Ableitung eines Ersatzschaltbildes.

Frühere Arbeiten [4], [5] ergaben, daß man den gesteuerten Quecksilberbogen zweckmäßigerweise in drei Gebiete einteilt: Das kathodische Plasma, die Gitterschicht und das anodische Plasma. Den wesentlichen Unterschied gegenüber einem gewöhnlichen (ungesteuerten) Bogen bildet dabei die Gitterschicht,

die ja auch für die Steuereffekte verantwortlich ist. Diese zeigt sich bekanntlich nach außen — vor allem beim Bogen mit positiver Strom-Spannungs-Charakteristik, wie er bei den folgenden Versuchen ausschließlich verwendet wurde — als mehr oder minder breiter Dunkelraum, der fast völlig auf der anodischen Seite des Gitters liegt. Da uns hier in erster Linie die durch die Steuerung bedingten Effekte interessieren, genügt es daher sich auf den Gitter-Anoden-Raum (Steuerraum) zu beschränken.

Für diesen Steuerraum werden wir nun ein Ersatzschaltbild ableiten, aus dem sich seine Hochfrequenzeigenschaften ohne weiteres ablesen lassen. Das anodische Plasma verhält sich im Hochfrequenzfeld — abgesehen von den in der Gitterschicht beschleunigten schnellen Elektronen, die es durchheilen und auf die wir noch zurückkommen werden — wie ein ionisiertes Medium mit der komplexen relativen Dielektrizitätskonstanten

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \frac{1}{1 + j \frac{z}{\omega}} \quad \omega_p^2 = \frac{N e^2}{\varepsilon_0 m} \quad (1)$$

Dabei bedeuten:

$\omega = 2\pi \nu$ Kreisfrequenz,
 e Elementarladung,
 m Elektronenmasse,
 N Anzahl der Elektronen je cm^3 ,
 z Zahl der sekundlichen Zusammenstöße eines Elektrons,
 $\varepsilon_0 = \frac{1}{4\pi \cdot 9 \cdot 10^{11}} \frac{\text{Farad}}{\text{cm}}$ Dielektrizitätskonstante des Vakuums.

Bei der Ableitung¹ von (1) genügt es wegen der im Nenner stehenden Masse von den im Plasma vorhandenen Ladungsträgern nur die Elektronen zu berücksichtigen, die somit die Hochfrequenzeigenschaften des Plasmas fast ausschließlich bestimmen. Außerdem kann man z^2/ω^2 hier stets gegenüber 1 vernachlässigen; denn z errechnet sich als Quotient der der Temperatur der Plasmaelektronen entsprechenden Geschwindigkeit und ihrer freien Weglänge zu ungefähr 10^7 sec^{-1} , wenn man eine Elektronentemperatur von 30000° K und einen Druck von 1 mTorr (Zimmertemperatur!) zugrunde legt, während ω bei den folgenden Versuchen stets $> 2\pi \cdot 10^8$ war. Die Resonanzfrequenz $\omega = \omega_p$, die dann aus (1) folgt, ist bekanntlich identisch mit der LANGMUIR-Frequenz und die entsprechende Wellenlänge ergibt sich zu:

$$\lambda_p = \frac{3,32 \cdot 10^6}{\sqrt{N}} \text{ cm} \quad (2)$$

Multipliziert man nun (1) einerseits mit $j\omega\varepsilon_0$, andererseits mit einem geometrischen Faktor und zwar entsprechend unserer ebenen Versuchsanordnung mit F/d (d = Dicke des anodischen Plasmas \approx Gitteranodenabstand; F = Querschnitt der Entladung \approx Querschnitt der Anode bzw. des Gitters), so erhält man einen „komplexen Leitwert“

$$\frac{F}{d} \frac{e^2 N}{m} \frac{z}{\omega^2} + j \left(\omega \frac{\varepsilon_0 F}{d} - \frac{1}{\omega} \frac{F}{d} \frac{e^2 N}{m} \right),$$

der sich deuten läßt als Parallelschaltung

$$\left. \begin{aligned} \text{der „geometrischen Kapazität“ } C_p &= \frac{\varepsilon_0 F}{d}, \\ \text{der „Plasma-Induktivität“ } L_p &= \frac{d}{F} \frac{m}{N e^2}, \\ \text{und des „Plasma-Widerstandes“ } R_p &= \frac{d}{F} \frac{m}{N e^2} \frac{\omega^2}{z}. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Das anodische Plasma verhält sich also wie ein Parallelschwingkreis², für dessen Resonanzfrequenz sich nunmehr auch schreiben läßt

$$\omega_p = \frac{1}{\sqrt{L_p C_p}} \quad (4)$$

Die Gitterschicht ließ sich im statischen Falle schematisch durch ein Effektivpotential und die Gleichung der Doppelschicht beschreiben [5], ohne daß auf die verwickelte Struktur des Gitterfeldes im einzelnen eingegangen werden konnte. Im Hochfrequenzfeld wird man sich erst recht mit einer vereinfachten Behandlung begnügen müssen. Aus dem Steuerraum werden auf das negative Gitter infolge des für die Elektronen bestehenden starken Gegenfeldes sicher nur Ionen einströmen. Nimmt man nun zunächst an, daß die Hochfrequenzamplituden so klein sind, daß sich die Gitterschichtdicke nicht wesentlich ändert und bedenkt man, daß bei hohen Frequenzen die Ionen infolge ihrer großen Masse den Feldänderungen nicht folgen werden, so ist der Wechselanteil des Konvektionsstroms auf das Gitter gleich Null und die Schicht verhält sich einfach wie ein Dielektrikum mit der geometrischen Kapazität³

$$C_1 = \frac{\varepsilon_0 F}{s} \quad (5)$$

Die Schichtdicke s ergibt sich aus der Gleichung der Doppelschicht

$$s = \frac{2}{3} \sqrt{\varphi \varepsilon_0} \sqrt{\frac{2e}{m}} \frac{U_s^{\frac{3}{2}}}{i^{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{k} \frac{U_s^{\frac{3}{2}}}{i^{\frac{1}{2}}} \quad (6)$$

U_s = Schichtspannung \approx Gitteranodenspannung; i = Elektronenstromdichte in der Schicht \approx Anodenstromdichte; $\varphi \approx 1,86$ (s. [5]).

$$k = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{1}{\varphi \varepsilon_0}} \sqrt{\frac{m}{2e}} = 479 \frac{V^{\frac{1}{2}}}{A^{\frac{1}{2}}}$$

In Wirklichkeit wird sich die Schichtdicke infolge des Vor- und Zurückweichens der Elektronen an der Plasmagrenze periodisch ändern. Damit ändert sich auch die Gesamtladung in der Schicht um den Betrag $dQ = e N F ds$ und dies wirkt wie eine Kapazität⁴

$$C_2 = \frac{dQ}{dU_s} = F e N \frac{ds}{dU_s} = \frac{3}{4} \frac{F e N}{k} \frac{U_s^{-\frac{1}{2}}}{i^{\frac{1}{2}}}, \quad (7)$$

die mit C_1 in Serie liegt. Als Gesamtkapazität für die Gitterschicht ergibt sich somit aus (5), (6) und (7):

$$C_s = C_1 \frac{1}{1 + \frac{C_1}{C_2}} = \varepsilon_0 F k \frac{i^{\frac{1}{2}}}{U_s^{\frac{3}{2}}} \frac{1}{1 + \frac{4}{3} \frac{k^2 \varepsilon_0}{e N} \frac{i}{U_s^{-\frac{1}{2}}}} \quad (8)$$

² Ein derartiges Verhalten des Plasmas wurde bereits in Arbeiten von TONKS [7] und SCHUMANN [8] nachgewiesen. Für das folgende erschien es jedoch zweckmäßig darauf nochmals kurz einzugehen.

³ Vgl. [2].

⁴ Vgl. [9].

¹ Siehe z. B. BECKMANN [6]. Im Gegensatz zu der auf der Dispersionsformel beruhenden Ableitung erscheint uns die dort gegebene als die einzig sachgemäße, da man es im Plasma nicht mit Polarisationselektronen, sondern mit freien Elektronen, die eine MAXWELL-Verteilung besitzen, zu tun hat.

Die Kapazität eines sondenartigen, nicht steuernden Gitters, d.h. also das analoge Problem bei einer unipolaren Raumladungsschicht ist bei SICHLING [9] behandelt. Führt man in seinen Formeln statt der Raumladungsgleichung wie hier die der Doppelschicht ein, so erhält man unsere Gl. (8), wenn man seine Näherungen für $\omega \rightarrow \infty$ verwendet. Letzteres ist um so mehr berechtigt, als die genauen Werte erst an Bedeutung gewinnen, wenn Laufzeiteffekte zu erwarten sind. Das ist jedoch infolge des inhomogenen Gitterfeldes, das ein ganzes Geschwindigkeitsspektrum der Ladungsträger bedingt, hier sicher nicht der Fall. Dann verschwindet auch bei SICHLING die Dämpfung, die bei niederen Frequenzen zunächst auftritt, und die hier von vorne herein unberücksichtigt blieb, da die Dämpfung der Schicht auf jeden Fall gegenüber der des Plasmas vernachlässigbar ist.

Betrachtet man in (8) das Verhältnis C_1/C_2 und berücksichtigt, daß im Plasma der Strom der Trägerdichte proportional ist und somit der Faktor $\frac{i}{eN}$ eine nur vom Drucke abhängige Konstante ist, für die sich aus Messungen bei Zimmertemperatur (entsprechend einem Drucke von ≈ 1 mTorr) ein Wert von $2,3 \cdot 10^6$ cm/sec ergab, so folgt:

$$\frac{C_1}{C_2} = 6,25 \cdot 10^{-2} U_s^{-\frac{1}{2}},$$

wobei U_s in Volt einzusetzen ist. Da somit stets $C_1/C_2 \ll 1$, ergibt sich für C_s :

$$C_s \approx C_1 = \varepsilon_0 F k \frac{i^{\frac{1}{2}}}{U_s^{\frac{3}{2}}}. \quad (9)$$

Die „Gitterschichtkapazität“ C_s liegt nun — auf Grund der räumlichen Anordnung — mit dem Parallelschwingkreis (L_p , C_p , R_p), der das anodische Plasma wiedergibt, in Reihe. Somit gibt es noch eine zweite Resonanz ω_s , die einer Serienresonanz entspricht, und zwar ist (wenn man zunächst R_p vernachlässigt)

$$\omega_s = \frac{1}{\sqrt{L_p(C_p + C_s)}}. \quad (10)$$

Unter Verwendung von (4), (3) und (9) ergibt sich für die entsprechende Wellenlänge:

$$\lambda_s = \lambda_p \sqrt{1 + C_s/C_p} = \lambda_p \sqrt{1 + k d \frac{i^{\frac{1}{2}}}{U_s^{\frac{3}{2}}}} > \lambda_p. \quad (11)$$

Es wird sich später zeigen, daß die Dämpfung (R_p) trotz ihrer Frequenzabhängigkeit ohne wesentlichen Einfluß auf den Verlauf der Widerstandskurven ist. Dann erhält man diese Widerstandskurven einfach dadurch, daß man die bekannten Resonanzkurven für eine Parallel- und Serienresonanz aneinandersetzt. Der Imaginärteil des Bogenwiderstandes (Blindkomponente) verhält sich danach bei kurzen Wellen kapazitiv. Dort überwiegt der Einfluß von C_p . Der kapazitive Widerstand nimmt mit wachsender Wellenlänge zu und erreicht kurz vor der Plasmaresonanz λ_p ein Maximum, nach dem er schnell auf Null absinkt. Nunmehr verläuft die Widerstandskurve auf der induktiven Seite annähernd symmetrisch (bezüglich des Resonanzpunkts¹), bis sich der Einfluß der Gitter-

¹ Volle Symmetrie würde sich ergeben, wenn man statt der Wellenlänge λ die Verstimmung $v = \lambda_p/\lambda - \lambda/\lambda_p$ als unabhängige Variable einführen würde. Da aber hier noch eine zweite Resonanz auftritt, erscheint dies nicht zweckmäßig. Deshalb ist hier die Kurve auf der induktiven Seite etwas auseinandergezogen.

schichtkapazität bemerkbar macht. Dann durchläuft der Bogen die Serienresonanz λ_s und bleibt dann dauernd kapazitiv, da nun C_s überwiegt². Für den Realteil des Bogenwiderstandes (Wirkkomponente) benötigen wir nur die übliche Parallelresonanzkurve, die ein Maximum im Resonanzpunkt aufweist und nach beiden Seiten mehr oder minder steil abfällt. Bezüglich der Symmetrie gilt natürlich das gleiche wie bei der Blindkomponente.

Ein völlig gleichwertiges Ersatzschaltbild fand SCHUMANN [8] für den Fall, daß man einer (nicht steuernden) Elektrode im Plasma eine negative Vorspannung erteilt, wodurch sie sich mit einer LANGMUIR-Schicht umgibt, und dieser Vorspannung eine kleine Wechselspannung überlagert. Ganz allgemein verhalten sich eben „Schichten“ an Elektroden wie Kapazitäten und lassen sich mit dem umgebenden Plasma durch die beschriebene Ersatzschaltung darstellen.

Es muß nun noch auf die Vernachlässigungen eingegangen werden, die bei den bisherigen Ableitungen gemacht wurden. Zunächst soll gezeigt werden, daß R_p , obwohl es nach (3) frequenzabhängig ist, ohne Einfluß auf die wichtigsten Punkte der Widerstandskurven, d.h. also die Lage der Resonanzen³ und des Maximums des Realteils des Bogenwiderstandes, ist. Der Gesamtwiderstand ist:

$$\Re = \left. \begin{aligned} & \frac{1}{\frac{1}{R_p} + j\left(\omega C_p - \frac{1}{\omega L_p}\right)} + \frac{1}{j\omega C_s} \\ & = \frac{1}{\frac{1}{R_p^2} + \left(\omega C_p - \frac{1}{\omega L_p}\right)^2} \\ & - j\left(\frac{1}{\omega C_s} + \frac{\omega C_p - \frac{1}{\omega L_p}}{\frac{1}{R_p^2} + \left(\omega C_p - \frac{1}{\omega L_p}\right)^2}\right) \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Der Imaginärteil verschwindet, wenn:

$$\omega^4 L_p^2 C_p (C_p + C_s) - \omega^2 L_p (2C_p + C_s) + 1 + \frac{\omega^2 L_p^2}{R_p^2} = 0.$$

Da nach (3) $\omega^2 L_p^2/R_p^2 = z^2/\omega^2$ und dies nach dem früheren $\ll 1$ ist, darf man dieses Glied weglassen und die Lösungen der restlichen Gleichung

$$\omega^2 = \frac{1}{L_p C_p} \quad \text{und} \quad \omega^2 = \frac{1}{L_p (C_p + C_s)}$$

stimmen mit (4) und (10) überein, d.h. die Resonanzstellen bleiben von der Dämpfung unbeeinflusst.

Für den Realteil von (12) ergibt sich wieder mit Verwendung von (3)

$$\Re(\Re) = \frac{z L_p}{\frac{z^2}{\omega^2} + (\omega^2 L_p C_p - 1)^2}.$$

Sein Maximum erhalten wir, wenn die Ableitung nach ω verschwindet und dies führt zu der Bedingung:

$$\omega^2 L_p C_p (\omega^2 L_p C_p - 1) = \frac{z^2}{2\omega^2}.$$

² In diesem Bereich liegen die Messungen der Schichtkapazität von SCHÄFER [2].

³ Als Resonanz sei hier, entsprechend den bisher beschriebenen Kurven und den späteren Messungen, das Verschwinden des Imaginärteils des Widerstandes definiert.

Als Lösung ergibt sich $\omega^2 L_p C_p = 1 + z^2/(2\omega^2)$ bis auf Größen höherer Ordnung in $z^2/(2\omega^2)$ und wegen $z^2/(2\omega^2) \ll 1$ bleibt das Maximum im Resonanzpunkt $\omega^2 = 1/(L_p C_p)$.

Auch die Vernachlässigung der in der Gitterschicht beschleunigten schnellen Elektronen im anodischen Plasma wird sicher ohne Bedeutung für die Plasmaresonanz sein, da ihre Dichte gering gegenüber der der Plasmaelektronen ist [5]. Allerdings weist Höss [10] darauf hin, daß für das Auftreten von Plasmaschwingungen beim gesteuerten Bogen nicht nur die Gl. (2) für die Trägerdichte, sondern auch das Laufzeitgesetz für die schnellen Elektronen d.h. die Beziehung, daß das Produkt aus der Wellenlänge und der Wurzel der Beschleunigungsspannung eine von den geometrischen Abmessungen abhängige Konstante ist, erfüllt sein muß. Darüber hinaus bringt er gute Gründe dafür vor, daß dies nicht nur beim gesteuerten Bogen, sondern ganz allgemein bei Plasmaschwingungen der Fall sein muß, daß also bei allen diesbezüglichen Arbeiten sicher schnelle Elektronen im Spiele waren. Insbesondere würde damit sofort die oft diskutierte und bisher noch nicht befriedigend gelöste Frage geklärt, wieso denn Plasmaschwingungen überhaupt nachweisbar sind. Wenn somit auch den schnellen Elektronen eine bedeutende Rolle bei der Anregung und beim Nachweis von Plasmaschwingungen¹ zuzukommen scheint, so ändert das doch nichts an der Tatsache, daß für deren Frequenz und für das sonstige dielektrische Verhalten die Gl. (2) und (1) maßgebend sind, bei denen die schnellen Elektronen infolge ihrer geringen Dichte keine Rolle spielen.

Dagegen darf nicht verschwiegen werden, daß der Formel (8) für die Gitterschichtkapazität nur beschränkte Gültigkeit zukommen kann. Wenn auch kein Zweifel besteht, daß der Gitterschicht eine Kapazität entspricht, so erscheint es doch einigermaßen fragwürdig, inwieweit die Abhängigkeit dieser Kapazität von Strom und Spannung durch (8) richtig wiedergegeben wird. Denn diese Formel entsprang ja keineswegs exakten Ableitungen, sondern nur ziemlich überschlägigen Betrachtungen und auch ihre Bestätigung durch die SICHLINGSche Arbeit beruht nur auf der Analogie zwischen Gitter- und LANGMUIR-Schicht und auf der formalen Ähnlichkeit der Gleichungen, die in diesen Schichten gelten. Schließlich sind auch die Annahme einer scharfen Grenze zwischen Plasma und Schicht sowie die Gleichung der Doppelschicht an sich schon Näherungen. Aber die verwinkelten Verhältnisse in der Gitterschicht lassen wohl kaum eine eingehendere Beschreibung zu und so ist man auf Gl. (8) als erste Näherung angewiesen.

2. Versuchsanordnung und Meßverfahren.

a) Versuchsanordnung.

Der gesteuerte Bogen brannte in einem zylindrischen Rohraufsatz mit einem Querschnitt $F = 14 \text{ cm}^2$ in dem sich in einem Abstände $d = 2 \text{ cm}$ die ebenen Elektroden Gitter und Anode gegenüberstanden. Zwischen beiden befand sich eine Sonde zur Messung der Trägerdichte. Der Aufsatz war auf einem U-förmig gebogenen Rohre vakuumdicht befestigt, in dem durch eine Glühkathode ein Hilfsbogen erzeugt

wurde, der dem gesteuerten Bogen als Elektronenquelle (und damit als Kathode) diente. Das ganze Gefäß befand sich in einem Thermostaten, dessen Temperatur T_B den Dampfdruck festlegt. Eine eingehende Beschreibung dieser Anordnung ist in einer früheren Arbeit [4] zu finden. Die Verwendung einer Glühkathode schien geboten, um die bei einem Brennfleck stets auftretenden Störschwingungen zu vermeiden. Für die Messung der Trägerdichte mit der Sonde fand das von FETZ [12] beschriebene oszillographische Verfahren Verwendung. Die statische Strom-Spannungs-Charakteristik des gesteuerten Bogens war stets positiv.

Zur Messung der Impedanz des gesteuerten Bogens waren Gitter und Anode mit einer Meßleitung ML verbunden (Abb. 1). Trotz der durch die Strahlung bedingten Nachteile fand dafür eine Paralleldrahtleitung Verwendung, da sie sich besser an die geometrische Konfiguration des Steuertraums anschließen ließ.

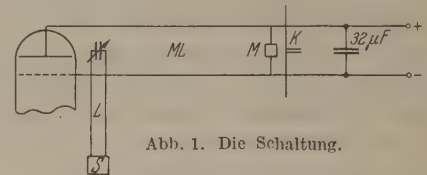


Abb. 1. Die Schaltung.

Sie war mit einer verschiebbaren Kurzschlußbrücke K abgeschlossen und zwar war der Kurzschluß kapazitiv, da über ihre beiden Leiter auch die Gleichspannungen zugeführt werden mußten. Die Zuführung der Hochfrequenz erfolgte von dem abgeschirmten Gegentaktsender S über eine mit einem kleinen Drehkondensator abstimmbare Lecherleitung L , die unmittelbar am Gefäß mit der Meßleitung lose gekoppelt war. Als Meßinstrument M diente ein mittels Brückenschaltung kompensiertes Röhrenvoltmeter mit einer Philips-Knopftriode in Audionschaltung, die auf einer Trolitulbrücke befestigt und mit der Meßleitung kapazitiv gekoppelt war. Da sie bei dem verwendeten Meßverfahren stets an der — bezüglich der Spannungsverteilung — gleichen Stelle der Leitung verbleiben mußte, wurde sie in konstantem Abstand mit der Kurzschlußbrücke mitbewegt. Am Ende der Meßleitung befand sich noch ein großer Kondensator zur Unterdrückung unerwünschter Bogenschwingungen. Der schwingungsfreie Zustand des Bogens wurde am Oszillographen überwacht.

b) Meßverfahren.

Dämpfung und Dielektrizitätskonstante (bzw. Wirk- und Blindwiderstand) werden bei kurzen Wellen gewöhnlich mit dem Verfahren der Spannungsabastung der Lecherleitung gemessen. Abgesehen davon, daß dieses Verfahren ziemlich umständlich und zeitraubend ist, bestehen auch prinzipielle Bedenken dagegen; denn es enthält die Voraussetzung, daß die Lage des Meßinstrumentes die Leitung nicht beeinflusst, was bei entsprechend kurzen Wellen einigermaßen fragwürdig erscheint. Deshalb wurde hier eine Resonanzmethode verwendet, ähnlich wie sie SIGRIST [13] ebenfalls bei Bogenmessungen benützt hat, bei der das Meßinstrument immer an der — bezüglich der Spannungsverteilung — gleichen Stelle der Leitung verbleibt. Die Dielektrizitätskonstante ergibt sich dann im wesentlichen aus dem Längenunterschied der mit und ohne Bogenwiderstand abgestimmten

¹ Siehe auch MERRILL und WEBB [11].

leitung, während die Dämpfung aus einem der Halbwerts-methode analogen Verfahren folgt. Die verhältnismäßig einfache Auswertung der Meßergebnisse ringt unmittelbar die Widerstandswerte nach Wirk- und Blindkomponente, während — mit Ausnahme von IGIST [13] — in allen früheren Arbeiten nur gewisse Instrumentenausschläge registriert sind, die diesen mehr oder minder proportional sind. Die Grundlagen dieses Meßverfahrens sollen in einer unmittelbar folgenden Arbeit kurz dargestellt werden.

Die Einschmelzungen der Zuleitungen von Gitter und Anode, die den Übergang von der Meßleitung zum Bogen bilden, wirken wie eine Kapazität, die dem Bogen parallel geschaltet ist. Diese Kapazität wird natürlich bei den Impedanzmessungen mitgemessen, tut aber mit der Bogenimpedanz selbst nichts zu tun. Um deshalb ihren Einfluß aus den Meßergebnissen zu eliminieren, wurde zuerst die Impedanz bei abgeschaltetem Bogen gemessen, d.h. also, die genannte Kapazität plus der geometrischen Gitteranodenkapazität. Da letztere natürlich zur Bogenimpedanz gehört, wurde sie von dem Meßwerte abgezogen und die so erhaltene Admittanz von der Admittanz des brennenden Bogens. Daraus ergab sich dann die reine Bogenimpedanz.

Die Wechselspannungsamplitude, die bei den Messungen schätzungsweise ein bis einige Volt betrug, wurde bei Messungen mit derselben Wellenlänge stets festgehalten. Dagegen war es notwendig, bei kürzeren Wellenlängen größere Amplituden zu benutzen als bei längeren um bei der dabei notwendigen loseren Kopplung der Meßtriode noch genügende Ausschläge im Instrument zu erhalten. Dies konnte jedoch bedenkenlos geschehen, da bei den verwendeten Amplituden genau wie bei den Messungen von SCHÄFER [2] keine Amplitudenabhängigkeit festzustellen war, wie es auch die Theorie erfordert. Denn der Anteil C_2 der Gitterschichtkapazität, der von der Penetration der Schichtdicke und damit von der Wechselspannungsamplitude herrührt, ist nach den Gl. (5) bis (9) gegenüber C_1 zu vernachlässigen.

3. Die Abhängigkeit der Bogenimpedanz von der Wellenlänge.

Zunächst wurde der komplexe Bogenwiderstand in einem Wellenlängenbereich $70 \text{ cm} \leq \lambda \leq 270 \text{ cm}$, in dem die Resonanzen zu erwarten waren, bei verschiedenen Anodenspannungen und Strömen ($20 \text{ V} \leq U_a \leq 200 \text{ V}$; $0,05 \text{ A} \leq I_a \leq 1,2 \text{ A}$) gemessen¹. Eine typische Kurve für Wirk- und Blindkomponente zeigt Abb. 2; hier war $U_a = 50 \text{ V}$, $I_a = 0,25 \text{ A}$, die Gitterspannung $U_g = 0$, der Dampfdruck ungefähr 1 mTorr ($T_B = 20^\circ \text{ C}$). Im großen Ganzen zeigen die Kurven völlig den erwarteten Verlauf. Die Nullstellen des Blindwiderstandes geben direkt die Parallel- und die Serienresonanz. Kapazitives und induktives Maximum liegen im gleichen Abstände vom Resonanzpunkte λ_p bezüglich der Verstimmung $v = \lambda_p/\lambda - \lambda/\lambda_p$. Der Wirkwiderstand weist ein scharfes Maximum mit einem steilen Abfall nach der kapazitiven und einem etwas flacheren nach der induktiven Seite auf. Soweit ist alles in bester Übereinstimmung mit der Theorie.

¹ Alle Spannungen wurden gegen das Potential der Steuerkathode, das annähernd dem des kathodischen Plasmas gleich war, gemessen. Vgl. [4].

Dagegen wiegen die vorhandenen Diskrepanzen nicht allzu schwer. Erstens erscheint das Maximum der Wirkkomponente aus dem Resonanzpunkte verschoben; seine Lage ist allerdings infolge der weiten Entfernung der Meßpunkte in diesem Bereich sowieso nicht ganz sicher. Außerdem sollten nach der Theorie die Maxima der Blindkomponente dem Betrage nach gleich $R_p/2$ sein. Diese Bedingung, die zunächst für konstantes R_p gilt, bleibt auch bei unserem frequenzabhängigen R_p bestehen, wie eine genauere Betrachtung ergibt. Während sie aber im ersten Falle bedeutet, daß kapazitives und induktives Maximum gleich groß und gleich der Hälfte des Maximums des Wirkwiderstandes sind, müssen sie hier nach (3) proportional ω^2 sein. Auch dies steht im Widerspruch mit den experimentellen Ergebnissen.

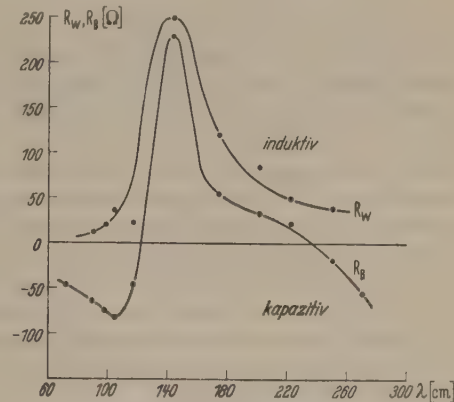


Abb. 2. Die Abhängigkeit des Bogenwiderstandes (Wirk- und Blindkomponente) von der Wellenlänge.

Schließlich sollen noch die theoretischen und experimentellen Werte von λ_p und λ_s verglichen werden. Dazu benötigt man nach (2) und (11) außer geometrischen Größen U_s , i und N . Für U_s bzw. i kann man einfach die Anodenspannung bzw. die Anodenstromdichte einsetzen [5]. Die Trägerdichte N , die i proportional ist, ergibt sich aus Sondenmessungen zu $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Dann ist

$$\lambda_p = 15 \text{ cm} \quad \lambda_s = 42 \text{ cm}$$

gegenüber gemessenen Werten

$$\lambda_p = 122 \text{ cm} \quad \lambda_s = 239 \text{ cm}.$$

Eine gleichartige systematische Abweichung der Plasmaresonanz vom theoretischen Wert haben auch andere Autoren festgestellt [7], [10]. Dies ist sicher in erster Linie darauf zurückzuführen, daß bei der Ableitung von (2) eine homogene Trägerdichte zugrunde gelegt wird, während diese im Bogen bekanntlich in radialer Richtung von der Achse zur Wand stark abnimmt. Es ist daher leicht verständlich, daß der in der Achse gemessene Maximalwert von N einen zu kleinen Wert von λ_p ergeben muß. Derselbe Grund dürfte auch für die analoge Abweichung bei der Serienresonanz maßgebend sein, da diese nach (11) ja λ_p als Faktor enthält.

Eine exakte Berechnung der Resonanzfrequenz unter Berücksichtigung der Inhomogenität des Plasmas hat vor kurzem SCHUMANN [14] gegeben. Danach ergibt sich eine Abweichung der Resonanzfrequenz vom homogenen Falle in dem Sinne, wie es die Meßergebnisse erfordern, aber um geringere Faktoren.

Allerdings lassen sich seine Ergebnisse nicht unmittelbar auf den vorliegenden Fall anwenden, da in ihnen eine axiale Inhomogenität der Trägerdichte vorausgesetzt ist und nicht wie hier eine radiale.

Schließlich sei noch kurz auf zwei Punkte hingewiesen, die eventuell eine Rolle spielen können. Die Trägerdichte wurde hier, wie auch in früheren Plasmaarbeiten stets im stationären Falle gemessen und dann stillschweigend angenommen, daß sie sich bei Hochfrequenz nicht ändert. — Für die Elektronentemperatur ergaben Messungen von Höss [10] eine

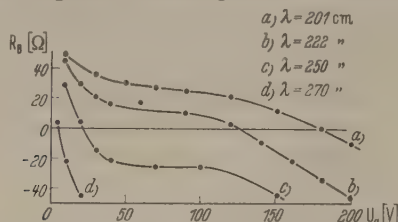


Abb. 3. Die Abhängigkeit des Bogenwiderstandes (Blindkomponente) von der Anodenspannung in der Umgebung der Serienresonanz bei verschiedenen Wellenlängen.

starke Zunahme im Resonanzfalle. Damit würde aber auch die Stoßzahl erheblich anwachsen und überhaupt eine der Grundvoraussetzungen hinfällig, die bei der Ableitung von (1) gemacht wurden. Ob und inwieweit die davon zu erwartenden Korrekturen zur Klärung der bestehenden quantitativen Unstimmigkeiten beitragen können, bedürfte jedoch neuer eingehender Untersuchungen, die den Rahmen der vorliegenden Arbeit überschreiten.

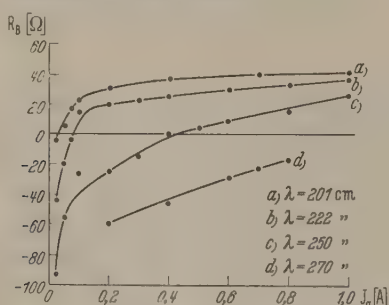


Abb. 4. Die Abhängigkeit des Bogenwiderstandes (Blindkomponente) vom Anodenstrom in der Umgebung der Serienresonanz bei verschiedenen Wellenlängen.

Immerhin kann zusammenfassend gesagt werden, daß der Frequenzverlauf der Bogenimpedanz bis auf einige quantitative Unstimmigkeiten in guter Übereinstimmung mit der Theorie ist.

4. Die Resonanz zwischen Plasma und Gitterschicht (Serienresonanz).

Da die Parallelresonanz den Plasmaschwingungen äquivalent ist und diese bereits Gegenstand zahlreicher Arbeiten (z. B. [3], [7], [10]) waren, soll hier auf sie nicht weiter eingegangen werden. Dagegen wurde die Serienresonanz, d. h. also die Resonanz zwischen Plasma und Gitterschicht, hier zum ersten Mal beobachtet, obwohl sie vermutlich nicht nur beim gesteuerten Bogen, sondern ganz allgemein bei Raumladungsschichten im Plasma auftritt. Deshalb wurde das Verhalten des Bogenwiderstandes in ihrer Umgebung in Abhängigkeit von den verschiedenen Parametern, vor allem Spannung und Strom, eingehend untersucht. Dabei werden wir uns auf die Blindkomponente beschränken, da ja die Dämpfung der

Gitterschicht gegenüber der des Plasmas vernachlässigbar war und somit bei der Wirkkomponente nichts wesentlich Neues zu erwarten ist.

In der Umgebung der Serienresonanz läßt sich in der Formel (12) für den Bogenwiderstand $1/R_p^2$ gegenüber $(\omega C_p - 1/\omega L_p)^2$ vernachlässigen. Denn mit Hilfe von (3) und (4) erhält man

$$\frac{1}{R_p^2} + \left(\omega C_p - \frac{1}{\omega L_p} \right)^2 = \frac{1}{\omega^2 L_p^2} \left[\left(\frac{z}{\omega} \right)^2 + \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_p^2} \right)^2 \right].$$

Ist $\omega \approx \omega_p$, so wird — gleich ob man die theoretischen oder experimentellen Werte aus dem vorigen Abschnitt heranzieht —

$$\frac{\omega^2}{\omega_p^2} \approx \frac{\lambda_p^2}{\lambda_s^2} \approx \frac{1}{4} \quad \text{und} \quad \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_p^2} \right)^2 \approx \frac{9}{16}.$$

Dagegen ist $(z/\omega)^2$ nach dem früheren von der Größenordnung 10^{-3} bis 10^{-4} , womit die Behauptung bewiesen ist. Für den Imaginärteil des Bogenwiderstandes ergibt sich somit nach (12), (4), (3), (1) und (9):

$$\Im(R) = \frac{1}{\frac{1}{\omega L_p} - \omega C_p} - \frac{1}{\omega C_s} = \frac{1}{\omega C_p \left(\frac{\omega_p^2}{\omega^2} - 1 \right)} - \frac{1}{\omega C_s} = \frac{k_1 \lambda}{k_2 \lambda^2 N - 1} - \frac{k_3 \lambda U_s^{\frac{3}{2}}}{i^{\frac{1}{2}}} \quad (13)$$

Dabei enthalten k_1 , k_2 , k_3 neben universellen Konstanten nur die geometrischen Abmessungen der Versuchsanordnung und die Funktion φ der Doppelschichtgleichung, die wir ebenfalls als konstant annehmen durften. Der Nenner im ersten Gliede ist positiv, solange $\omega_p > \omega$ ist, und das ist in der Umgebung der Serienresonanz stets der Fall. Das erste Glied rührt vom Plasma her, das sich hier induktiv verhält, das zweite von der kapazitiven Gitterschicht.

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Abb. 3 und 4 zusammengefaßt. Abb. 3 zeigt zunächst die Abhängigkeit der Blindkomponente des Bogenwiderstandes von der Anodenspannung U_a , die ja der Schichtspannung U_s annähernd gleich ist, bei verschiedenen Wellenlängen und konstantem Anodenstrom $I_a = 0,25 \text{ A}^1$. In (13) bleibt bei einer Änderung der Spannung der induktive Anteil konstant, während der kapazitive mit $U_s^{\frac{3}{2}}$ zunimmt. Denn die Trägerdichte N war bei der verwendeten Anordnung von der Spannung weitgehend unabhängig [4]. Dementsprechend ist der Blindwiderstand des Bogens bei kleinen Spannungen induktiv um nach Durchlaufen der Resonanz immer kapazitiver zu werden. Die Spannung bei Resonanz wird mit abnehmender Wellenlänge immer größer, in Übereinstimmung mit Gl. (11). Allerdings müßte danach auch

$$\frac{\lambda_s}{\sqrt{1 + \frac{128}{U_s^{\frac{3}{2}}}}} = \lambda_p = \text{const}$$

sein, solange N und damit λ_p von U_s unabhängig ist. Die experimentellen Ergebnisse liefern dagegen folgende Werte:

λ_s (cm)	U_s (Volt)	λ_p (cm)
201	180	106
222	127	106
239	50	85,6
250	22	67,7
270	5,5	44,6

¹ Bei allen Messungen dieses Abschnitts betrug $U_g = 0$ und $T_B = 20^\circ \text{ C}$. Die Änderung der Variablen wurde durch Änderung des Hilfsbogenstroms hergestellt.

Dies ergibt nicht unerhebliche Abweichungen von obiger Forderung, die man auch nicht auf die Vernachlässigung der Ionisierung (Änderung von N mit U_s) zurückführen kann. Denn selbst wenn diese ins Gewicht fallen würde, was bei sehr geringen Spannungen der Fall sein kann [4], so würde sie gerade das Gegenteil, nämlich eine Zunahme von λ_p mit abnehmender Spannung U_s bewirken.

Abb. 4 bringt die analogen Kurven in Abhängigkeit vom Anodenstrom, dem ja die Trägerdichte proportional ist [4], bei konstantem $U_a = 50$ V. Der Blindwiderstand ist danach bei kleinen Trägerdichten kapazitiv und wird nach Durchlaufen der Resonanz mit zunehmender Trägerdichte immer induktiver. Setzt man nun in (13) i proportional N und faßt N als Variable auf, so ergibt eine genauere Betrachtung der der Formel entsprechenden Kurve gerade das Gegenteil der Meßergebnisse: In der Umgebung der Nullstelle, die ja die Serienresonanz darstellt, sind die Kurvenwerte bei kleineren Werten von N positiv (induktiv), bei größeren negativ (kapazitiv). Dasselbe Ergebnis liefert die Abhängigkeit der Resonanzpunkte vom Strom. Nach den Messungen nimmt der Strom bei Resonanz mit wachsender Wellenlänge zu, während es nach (11) wieder umgekehrt sein sollte. Denn wenn auch in (11) unter der Wurzel $i^{\frac{1}{2}}$ im Zähler steht, der Wurzelausdruck also mit $i^{\frac{1}{2}}$ bzw. $N^{\frac{1}{2}}$ zunimmt, so ist ja λ_p nach (2) proportional $N^{-\frac{1}{2}}$ und λ_s verhält sich somit wie $N^{-\frac{1}{2}}$.

Obwohl also die Abhängigkeit der Impedanz des gesteuerten Bogens von der Wellenlänge und das Verhalten der Serienresonanz gegenüber der Anodenspannung wenigstens qualitativ gut mit der Theorie übereinstimmen, versagt diese vollkommen bei der Beziehung zwischen Serienresonanz und Bogenstrom. Dabei kann kein Zweifel an der Richtigkeit der Messungen bestehen. Denn erstens sind die verschiedenen Kurven in Abb. 4 völlig gleichartig, zweitens war das Meßverfahren genau dasselbe wie bei den Kurven der Abb. 2 und 3. Die Unstimmigkeiten müssen also in der Theorie gesucht werden. Sowohl Gl. (13) wie (11) folgen letzten Endes aus (1) und (9) und bestehen demgemäß aus zwei Komponenten, von denen die eine dem Plasma — bei (13) das erste Glied, bei (11) der Faktor λ_p —, die andere der Gitterschicht zuzuschreiben ist. Die zahlreichen Arbeiten über Plasmachwingungen wie auch die Messungen der Dielektrizitätskonstante des Plasmas brachten, wenigstens bei hohen Frequenzen, stets eine Bestätigung von (1). Andererseits führte zu der Gleichung für die Gitterschichtkapazität ein sehr summarisches Verfahren, sowohl was die spezielle Ableitung wie auch die Verwendung der Gleichung der Doppelschicht dabei betrifft. Man ist daher versucht alle Schuld auf diese Komponente in (11) und (13) zu schieben. Aber immerhin gab gerade dieses Glied die Abhängigkeit von der Spannung verhältnismäßig gut wieder. Schließlich haben sowohl SCHÄFER [2] wie SICHLING [9] bei ihren Messungen im resonanzfernen Gebiet, also bei sehr viel längeren Wellen, gefunden, daß die Schichtkapazität wie in (9) ungefähr proportional der Wurzel aus dem Anodenstrom ist. Aber ihre Messungen differieren in wesentlichen Punkten von den unseren: Erstens beziehen sie sich nicht auf den Gitter-Anoden-, sondern auf den Gitter-Kathoden-Raum; zweitens waren die

verwendeten Gitter, vor allem bei SICHLING, weniger Steuergitter, als vielmehr großflächige Sonden, bei denen sehr viel negativere Gitterspannungen in Anwendung kamen. In diesem Falle gilt jedoch die Raumladungsgleichung in der Schicht sicher weit besser als in unserem Falle die Gleichung der Doppelschicht. Es erscheint deshalb sehr fragwürdig, ob diese Messungen zur Deutung unserer Ergebnisse herangezogen werden können. Eine Klärung kann hier wohl erst durch neue Versuche erbracht werden. Dabei wird es zweckmäßig sein, die Verhältnisse dadurch zu vereinfachen, daß man statt des Steuergitters mit seiner komplizierten Gitterschicht die Raumladungsschicht einer negativ vorgespannten sondenartigen Elektrode im Plasma benützt, bei der ja die gleichen Resonanzerscheinungen zu erwarten sind.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten des gesteuerten Hg-Niederdruckbogens bei ultrakurzen Wellen theoretisch und experimentell — letzteres in dem Bereiche $70 \text{ cm} \leq \lambda \leq 270 \text{ cm}$ — untersucht.

Für die Impedanz des gesteuerten Bogens wird ein Ersatzschaltbild abgeleitet, in dem das Plasma durch einen Parallelschwingkreis aus der geometrischen Gitteranodenkapazität, der „Plasmainduktivität“ und dem Plasmawiderstande, die Gitterschicht durch eine Kapazität dargestellt wird.

Dementsprechend treten zwei Resonanzen auf: Eine Parallelresonanz, die eine reine Eigenschaft des Plasmas ist und die mit der LANGMUIR-Frequenz übereinstimmt und eine Serienresonanz zwischen dem Plasma und der Gitterschichtkapazität.

Theoretische und experimentelle Resonanzkurven stimmen qualitativ gut überein. Quantitative Unstimmigkeiten werden auf die Inhomogenität des Plasmas, die in der Theorie unberücksichtigt blieb, zurückgeführt.

Die Untersuchung der Serienresonanz ergab, daß die Theorie wohl die Abhängigkeit von der Anodenspannung, nicht jedoch die vom Anodenstrom richtig wiedergibt. Vermutlich sind daran die zahlreichen Vernachlässigungen schuld, die bei der Ableitung der Gitterschichtkapazität gemacht werden mußten.

Die vorliegende Arbeit stellt im wesentlichen einen Ausschnitt aus der Dissertation des Verfassers dar, die in den Jahren 1943 bis 1945 im Elektrophysikalischen Laboratorium der Technischen Hochschule München durchgeführt wurde. Ihre Veröffentlichung verzögerte sich aus zeitbedingten Gründen. Herrn Prof. Dr. W. O. SCHUMANN möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und seine dauernde Unterstützung auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen.

Literatur. [1] WEHNER, G.: Z. techn. Phys. **21**, 53 (1940). [2] SCHÄFER, R.: Arch. Elektrotechn. **34**, 499 (1940). — [3] TONKS, L., and J. LANGMUIR: Phys. Rev. **33**, 195 (1929). — [4] HAUG, A.: Z. angew. Phys. **1**, 323 (1949). — [5] HAUG, A.: Z. angew. Phys. **1**, 367 (1949). — [6] BECKMANN, B.: Die Ausbreitung der elektromagnetischen Wellen, Bücherei der Hochfrequenztechnik, Bd. 1, S. 62ff. — [7] TONKS, L.: Phys. Rev. **37**, 1458 (1931). — [8] SCHUMANN, W. O.: Ann. Phys. **43**, 369 (1943). — [9] SICHLING, G.: Ann. Phys. **40**, 330 (1941). [10] HÖSS, E.: Diss. T.H. München 1946. — [11] MERILL, H. J., and H. W. WEBB: Phys. Rev. **55**, 1191 (1939). — [12] FETZ, H.: Ann. Phys. **40**, 579 (1941). — [13] SIGRIST, W.: Helv. phys. Acta **10**, 73 (1937). — [14] SCHUMANN, W. O.: Sitzgsber. Bayer. Akad. Wiss. **1948**, 281.

Dr. ALBERT HAUG, München, Technische Hochschule, Institut für Theoretische Physik.

Ein Resonanzverfahren zur Messung der Impedanz bei ultrakurzen Wellen.

Von ALBERT HAUG, München.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 19. April 1950.)

Während im normalen Hochfrequenzbereich gewöhnlich Resonanzverfahren bei der Messung komplexer Widerstände verwendet werden, ist dies bei Meter- und Dezimeterwellen meist nicht der Fall. Hier ist vielmehr das Verfahren der Spannungsabastung der Lecherleitung gebräuchlich, bei dem der Verlauf der Spannung auf der Leitung festgestellt und aus einer Analyse der gewonnenen Kurve die Impedanz berechnet wird. Dieses Verfahren hat zwar einfache theoretische Grundlagen, ist aber, sowohl was die Messung wie auch die Auswertung betrifft, sehr umständlich und zeitraubend. Schließlich enthält es die Voraussetzung, daß die Lage des Meßinstrumentes (das ja dabei auf der Leitung verschoben wird) die Spannungsverteilung auf der Leitung nicht beeinflusst, was bei entsprechend kurzen Wellen einigermaßen fragwürdig erscheint.

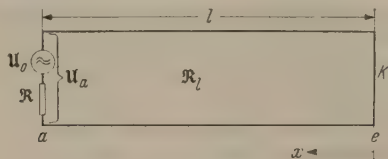


Abb. 1.

Im folgenden soll daher ein Resonanzverfahren beschrieben werden, wie es bei Impedanzmessungen am Hg-Niederdruckbogen [1] Verwendung fand, das diese Nachteile vermeidet. Das ganze Meßverfahren besteht daraus, daß die Lecherleitung einmal mit einer Kurzschlußbrücke auf Resonanz abgestimmt und dann auf den $1/\sqrt{2}$ -fachen Wert verstimmt wird. Aus den dabei auftretenden Leitungslängen ergibt sich dann in einfacher und übersichtlicher Weise der komplexe Widerstand nach Real- und Imaginärteil.

Die Meßleitung — gleichgültig, ob Paralleldraht- oder Rohrleitung — sei als dämpfungsfrei vorausgesetzt. Diese Voraussetzung ist notwendig; denn sobald die normale Spannungsverteilung, vor allem die Lage der Knoten und Bäuche, durch die Dämpfung wesentlich verändert wird, wird die Leitung für Meßzwecke unbrauchbar. Andererseits ist sie aber auch in der Praxis stets erfüllt, wie eine Betrachtung der Leitungskonstanten lehrt, solange die Strahlungsdämpfung nicht ins Gewicht fällt. Bei einer Paralleldrahtleitung ist deshalb im Bereich der Dezimeterwellen Vorsicht geboten, während bei der Rohrleitung keinerlei Bedenken bestehen.

Die Meßleitung (Abb. 1) sei am Ende (e) mit einem verschiebbaren Kurzschluß K, am Anfang (a) mit dem zu messenden komplexen Widerstand R abgeschlossen. Der Sender sei mit der Leitung induktiv gekoppelt und zwar sei die Ankopplung so lose, daß die induzierte Spannung als konstant angesehen werden kann. Dann läßt sie sich durch einen Generator mit der eingepprägten Spannung U_0 darstellen. Dabei ist es für die Resonanz völlig gleichgültig, an welcher Stelle der Leitung dieser Generator eingeschaltet ist. Wir können deshalb ohne Beschränkung der Allgemeinheit zur

Vereinfachung der Rechnung U_0 zusammen mit R an den Leitungsanfang legen.

Aus den Leitungsgleichungen

$$\left. \begin{aligned} U_x &= U_0 \cos \alpha x + j \Im Z \sin \alpha x \\ \Im_x &= \Im_0 \cos \alpha x + j \frac{U_0}{Z} \sin \alpha x \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

(Z = Wellenwiderstand; $\alpha = 2\pi/\lambda$ = Fortpflanzungskonstante; übrige Bezeichnungen s. Abb. 1)

ergibt sich bei kurzgeschlossenem Ende ($U_e = 0$) als Eingangswiderstand der Leitung

$$\Re_l = j Z \operatorname{tg} \alpha l \quad (2)$$

und als Spannungsverhältnis

$$\frac{U_x}{U_a} = \frac{\sin \alpha x}{\sin \alpha l} \quad (3)$$

Außerdem liest man aus Abb. 1 sofort ab:

$$\frac{U_a}{U_0} = \frac{\Re_l}{\Re_l + \Re} \quad (4)$$

Aus (2), (3), (4) folgt:

$$\frac{U_x}{U_0} = \frac{1}{1 + \frac{\Re}{\Re_l}} \frac{\sin \alpha x}{\sin \alpha l} = \frac{j \sin \alpha x}{\frac{\Re}{Z} \cos \alpha l + j \sin \alpha l} \quad (5)$$

Wir führen nun nach BRÜCKMANN [2] folgenden Ansatz ein:

$$\frac{\Re}{Z} = \zeta \operatorname{tg} (\delta + j \alpha l_v) \quad (6)$$

Dieser Ansatz umfaßt beliebige \Re , da der $\zeta \operatorname{tg}$ eines komplexen Arguments als meromorphe Funktion jeden beliebigen Wert mit höchstens zwei Ausnahmen (± 1) annimmt. An diese Ausnahmestellen würde aber $|\Re| = Z$ und das bedeutet, daß die Welligkeit auf der Leitung verschwindet und diese sowieso für Meßzwecke unbrauchbar wird. Die Bedeutung und der Wert von δ und l_v wird sich aus dem Meßverfahren ergeben. Wir führen nun (6) in (5) ein und erhalten nach kurzer Umrechnung:

$$\frac{U_x}{U_0} = \frac{j \sin \alpha x \zeta \sin (\delta + j \alpha l_v)}{\zeta \operatorname{tg} [\delta + j \alpha (l + l_v)]} \quad (7)$$

Im folgenden soll nun x der konstante Abstand des Meßinstrumentes vom Leitungsende, l die bei dem Resonanzverfahren variable Leitungslänge sein und es ist zunächst zu untersuchen, wann die Spannung im Meßinstrument $|U_x|$ ein Maximum wird (Resonanz). Da nunmehr l die einzige Variable ist, läßt sich für (7) schreiben

$$U_x = \frac{\text{const}}{\zeta \operatorname{tg} [\delta + j \alpha (l + l_v)]}$$

und für den Betrag, der allein für den Ausschlag im Meßinstrument maßgebend ist:

$$|U_x| = \frac{\text{const}}{\sqrt{\cos^2 \alpha (l + l_v) + \zeta^2 \sin^2 \delta}} \quad (8)$$

Er wird ein Maximum, wenn

$$\left. \begin{aligned} \cos \alpha (l_1 + l_r) &= 0 & l_1 + l_r &= (2n + 1) \frac{\lambda}{4} \\ n &= 0, \pm 1, \pm 2 \dots \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

$(l_1 = \text{Leitungslänge bei Abstimmung}).$

Zur Bestimmung von δ wird nun die Leitung verstimmt ($l = l_2$), so daß $|u_x|$ das $1/\sqrt{2}$ -fache des Resonanzwertes wird. Das ist nach (8) und (9) der Fall, wenn

$$\sin \delta = |\cos \alpha (l_2 + l_v)| = |\sin \alpha (l_2 - l_1)|. \quad (10)$$

Die Absolutstriche rechtfertigen sich dadurch, daß, wie wir später sehen werden [Gl. (11)], $\sin \delta$ das Vorzeichen des Realteils von \Re bestimmt und dieser aus physikalischen Gründen positiv sein muß. Sie bedeuten ferner, daß es gleichgültig ist, nach welcher Richtung man die Leitung verstimmt, daß also die Resonanzkurve symmetrisch ist.

Nach (9) und (10) erhält man δ und l_v aus den gemessenen Leitungslängen l_1 bei Resonanz und l_2 bei Verstimmung auf den $1/\sqrt{2}$ -fachen Wert. Damit ist nach (6) \Re bekannt. Wir spalten es noch in seinen Real- und Imaginärteil auf und erhalten mit Hilfe von (9) und (10)

$$\left. \begin{aligned} \Re &= Z \frac{\sin \delta \cos \delta - j \sin \alpha l_v \cos \alpha l_v}{\sin^2 \delta + \sin^2 \alpha l_v} \\ &= Z \frac{|\sin \alpha (l_2 - l_1)| \sqrt{1 + \sin^2 \alpha (l_2 - l_1)^2} - j \sin \alpha l_1 \cos \alpha l_1}{\sin^2 \alpha (l_2 - l_1)^2 + \cos^2 \alpha l_1} \\ &= Z \frac{|\sin \alpha (l_2 - l_1)| \sqrt{1 + \sin^2 \alpha (l_2 - l_1)^2} - j \sin \alpha l_v \cos \alpha l_v}{\sin^2 \alpha (l_2 - l_1)^2 + \sin^2 \alpha l_v} \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Ohne Dämpfung wäre $\delta = 0$. Denn dann verschwindet der Realteil von \Re nach (11) bzw. (6). Dann ist $\Re = -j Z \operatorname{ctg} \alpha l_v$. Leerlauf ergäbe sich also für $l_v = 0$. Bezeichnet man die Resonanzlänge bei Leerlauf mit l_0 , so folgt aus (9): $l_v = l_0 - l_1$. l_v bedeutet somit die Verlängerung (Verkürzung), die eine mit einer reinen Induktivität (Kapazität) beschaltete Meßleitung gegenüber einer leerlaufenden im Resonanzfalle aufweist. Damit ist die physikalische Bedeutung von δ und l_v klargelegt. Insbesondere erkennt man aus dem Vorzeichen von l_v sofort, welcher Art der gesuchte Widerstand ist und erhält so schon vor der eigentlichen Auswertung einen klaren Überblick über die vorliegenden Verhältnisse. Schließlich kommen nunmehr in der letzten Fassung von (11) nur mehr Differenzen der gemessenen Längen und nicht mehr deren absoluter Wert vor.

Bei dem beschriebenen Meßverfahren muß also das kapazitiv gekoppelte Meßinstrument in konstantem Abstand mit der Kurzschlußbrücke mitbewegt werden, damit es stets an der bezüglich der Spannungsverteilung konstanten Stelle x verbleibt. SIGRIST [3], der ein ähnliches Verfahren ebenfalls bei Bogenwiderstandsmessungen verwendet hat, hat dafür als Verlängerung der abstimmbaren Meßleitung auf der entgegengesetzten Seite des Widerstandes noch eine

kurzgeschlossene $\lambda/4$ -Leitung angebracht und in dieser das Meßinstrument fest eingeschaltet. Die Auswertung wird dann ebenso einfach und es erübrigt sich sogar der Kunstgriff (6). Aber dann gehen in die Berechnung wieder die absoluten Werte l_1 und l_2 ein und damit ein wichtiger Vorteil unseres Verfahrens verloren. Und schließlich hängt seine Meßmethode wesentlich von der Genauigkeit der Einstellung einer störungsfreien (Halterungen, Meßinstrument!) $\lambda/4$ -Leitung ab und ist daher nur zweckmäßig, wenn sich bei den Versuchen die Frequenz nur selten ändert, nicht aber, wenn gerade Frequenzkurven aufzunehmen sind, wie es in der erwähnten Arbeit [1] der Fall war.

Lange nach Fertigstellung¹ der vorliegenden Abhandlung wurde dem Verfasser eine neuere Arbeit von SCHWAN [4] bekannt, in der dieser nachdrücklich die Vorteile verschiedener Resonanzverfahren gegenüber dem Abtastverfahren hervorhebt. In dieser wird unter anderem ein ähnliches Verfahren beschrieben, bei dem jedoch das Meßinstrument direkt (ohne Abstand) mit der Kurzschlußbrücke verbunden ist. Dann muß es natürlich induktiv gekoppelt sein. Abgesehen von diesem Unterschiede erscheint uns die hier gegebene theoretische Behandlung, die der Messung unmittelbar angepaßt und von der von SCHWAN völlig verschieden ist, sowohl bezüglich des Rechnungsganges wie auch bezüglich der Auswertung wesentlich übersichtlicher und einfacher. Jedoch sei darauf hingewiesen, daß die Bemerkungen von SCHWAN über die Analogie der theoretischen Beziehungen des Resonanzverfahrens und der Abtastmethode auch in unserem Falle zutreffen und daß der wesentliche Unterschied, aber auch der wesentliche Vorteil des Resonanzverfahrens nur in der Meßmethode und in der Auswertung besteht.

Zusammenfassung.

Zur Messung der Impedanz bei Meter- und Dezimeterwellen wurde ein Resonanzverfahren entwickelt, das die Nachteile des Abtastverfahrens, vor allem die umständliche und zeitraubende Messung und Auswertung, vermeidet. Das ganze Meßverfahren besteht darin, daß die Lecherleitung einmal auf Resonanz abgestimmt und dann auf den $1/\sqrt{2}$ -fachen Wert verstimmt wird. Aus den dabei gemessenen Leitungslängen ergibt sich auf Grund der Theorie — schon ohne eigentliche Auswertung — ein rascher Überblick über die Art des Widerstandes. Die Auswertung selbst, für die man nur derartige Längendifferenzen und keine absoluten Werte benötigt, ergibt in einfacher Weise den komplexen Widerstand nach Real- und Imaginärteil.

Literatur. [1] HAUG, A.: Z. angew. Phys. **2**, 323 (1950). — [2] BRÜCKMANN, H.: Antennen, ihre Theorie und Technik, 2. Kap. Leipzig 1939. — [3] SIGRIST, W.: Helv. phys. Acta **10**, 73 (1937). — [4] SCHWAN, H.: Ann. Phys. **5**, 253 (1950).

¹ Siehe Schlußbemerkung zur Arbeit [1].

Dr. ALBERT HAUG, München,
Technische Hochschule, Institut für Theoretische Physik.

Ein Netzanschlußgerät zur Erzeugung hochkonstanter Magnetisierungsströme für Elektronenlinsen.

Von E. KINDER und F. SCHLEICH.

(Aus dem Institut für Elektromedizin und Elektronentechnik der Universität München.)

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 29. März 1950.)

In der Physik werden häufig Magnetfelder benutzt, an deren zeitliche Konstanz — unbeschadet der Möglichkeit willkürlicher Änderungen der Feldstärke — hohe Anforderungen gestellt werden. Dies trifft unter anderem für die magnetischen Ablenk- und Fokussierungsfelder in Korpuskularstrahlgeräten wie Massenspektrographen und Elektronenmikroskopen zu. Die Güte der hierbei erforderlichen Feldkonstanz und somit der Erregungsströme sei in Folgendem am Beispiel des magnetischen Elektronenmikroskops erläutert: Die Brennweite bzw. der Bildrehungswinkel einer magnetischen Elektronenlinse ist gegeben durch

$$\frac{1}{f} = \frac{e}{8m\Phi} \int_F H^2 dz; \quad \varphi = \sqrt{\frac{e}{8m\Phi}} \int_F H dz,$$

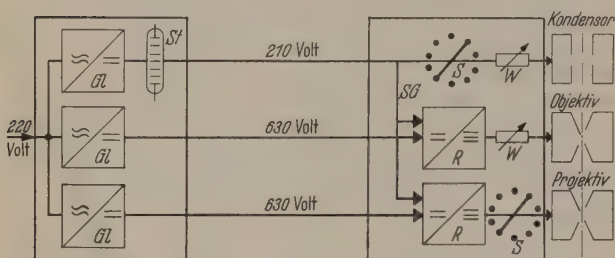


Abb. 1. Blockschema der Anlage.

GL Netzgleichrichter; R Röhrengleichrichter; S Stufenschalter (grob); St Glimmstabilisator; SG Schirmgitterzuleitung; W Widerstände (fein).

wobei f die Brennweite, e/m die spezifische Elektronenladung und Φ die Beschleunigungsspannung der Elektronen (Anodenspannung), H die magnetische Feldstärke auf der optischen Achse und z die Koordinate in Richtung der optischen Achse bedeuten. Das Integral ist dabei über denjenigen Bereich der z -Achse, auf dem $H \neq 0$ ist, zu erstrecken, was durch den Index F angedeutet sei.

Die Schärfe der elektronenmikroskopischen Abbildung ist von dem richtigen Wert der Objektbrennweite, somit auch von deren zeitlicher Konstanz abhängig. Der Verknüpfung von φ und f über die Größen H und Φ führt bei Schwankung dieser Werte nicht nur zu einer Unschärfe, sondern auch zu einer Änderung der Bildrehung. Selbst bei geringen, für die Bildgüte noch unwesentlichen Brennweitenänderungen wird eine Bildrotation während der Exposition der Photoplatte zu Bewegungen der außerhalb der Bildmitte (Rotationszentrum) liegenden Punkte führen und damit zu Verwäschungen, die proportional der Entfernung dieser Punkte vom Zentrum sind.

Da die Schärfe des Bildes die auf das Objekt bezogene Auflösung des Mikroskops bestimmt, ergeben sich zur Erzielung einer möglichst großen Leistung (Auflösung 1 μ) auf Grund obiger Zusammenhänge folgende Bedingungen für die Konstanz der Linsen-

ströme (I) [1]:

$$\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_{\text{Kondensor}} \leq 10^{-3}; \quad \left(\frac{\Delta I}{I}\right)_{\text{Objektiv}} \leq 5,5 \cdot 10^{-5};$$

$$\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_{\text{Projektiv}} \leq 1,3 \cdot 10^{-4}.$$

Zur Erzeugung dieser hochkonstanten Ströme wurden in Deutschland bisher Akkumulatorenbatterien hoher Kapazität verwendet, die aber im Betrieb wegen ihres großen Gewichtes und Raumbedarfes, der nötigen Wartung und der Entwicklung schädlicher Säuredämpfe unbequem sind und die auch die grundsätzliche Schwierigkeit mit sich bringen, daß die konstante Stromstärke wegen der Erwärmung der Spulwindungen und der Regulierwiderstände sich erst nach einer längeren Wartezeit beim Erreichen des Wärmeleichgewichtes einstellt¹.

Aus diesen Gründen und um der fortschreitenden Entwicklung des Elektronenmikroskops zum praktischen Gebrauchsgerät Rechnung zu tragen, haben wir bei der Errichtung eines magnetischen Mikroskops ein Gerät entwickelt, das die Entnahme der Linsenströme aus dem Wechselstromnetz ermöglicht.

Zu diesem Zweck wurden drei räumlich vereinigte, elektrisch getrennte Netzgleichrichter für die Stromversorgung der drei Linsen geschaffen (s. Abb. 1, GL), die in Verbindung mit geeigneten Regelementen R die erforderlichen konstanten Gleichströme liefern. Da die Kondensorlinse nur eine relativ kleine Erregung benötigt und gemäß obigen Angaben geringere Konstanz verlangt, wird ihre Speisespannung durch einen Glimmstabilisator St (Stv. 280/80) festgehalten. Diese Spannung wird gleichzeitig als Schirmgitter- und Anodenspannung den im folgenden beschriebenen Röhrenreglern des Objektiv- und Projektivkreises durch die Leitung SG, Abb. 1 zugeführt. Da die im eigentlichen Gleichrichtergerät GL enthaltenen Netztrafos durch ihre Streuung magnetische Störfelder erzeugen, muß dieser Teil der Anlage vom Mikroskop räumlich entfernt sein. Die erzeugte Gleichspannung wird dem Regelsatz, der mit den Bedienungsgriffen für die Spulenstromeinstellung sich in unmittelbarer Nähe des Mikroskops befindet, über ein sechsadriges abgeschirmtes Kabel zugeleitet.

Für die Stabilisierung des Objektiv- und Projektivstroms wird eine prinzipiell bekannte Regelschaltung benutzt, die in Abb. 2 wiedergegeben ist ([1] S. 236). Der Spulenstrom I durchfließt die Röhre V_2 , die Linsenspule L und den Regelwiderstand w_k . Der Spannungsabfall, der durch den Strom I an w_k entsteht, wird an das Gitter der Verstärkerröhre V_1 gegeben, deren Gittervorspannung durch die Batterie B

¹ Die zeitliche Konstanz der Hochspannung kann durch magnetische Spannungsgleichhalter im Primärkreis des Hochspannungstrafos und durch ein Siebglied mit großer Zeitkonstante in genügendem Maß erreicht werden.

eingestellt wird. Stromänderungen, die sich damit als Spannungsänderungen am Gitter von V_1 auswirken, führen zu verstärkten Spannungsänderungen am Gitter von V_2 , womit der Strom I im gewünschten Sinne geregelt wird.

Da über die praktische Ausführungsform keine nähere Beschreibung zu erlangen war, wurde die in Abb. 3 gezeigte Schaltung entworfen. Diese hat für die hier vorliegenden Zwecke folgende Vorteile:

1. Als Regelröhre dient die Pentode V_2 (RL 12 P 10), die als Schirmgitterröhre an sich schon einen von der Anodenspannung weitgehend unabhängigen Anodenstrom führt. 2. Der Widerstand w_k ist im Gegensatz zur Schaltung Abb. 2 fest. Wird er nämlich wie dort zur Grobeinstellung benutzt, so wird der Arbeitspunkt von V_1 so verschoben, daß gerade bei hohen Strömen das Gitter stark negativ ist, was im Zusammenwirken mit dem dann kleinen Wert von w_k zu einer Verschlechterung der Stabilisierungswirkung führt. 3. Die Schirmgitterspannung von V_2 und die Anodenspannung von V_1 unterliegen nicht den Schwankungen der Spannung E , da sie aus der schon stabilisierten Spannungsquelle der Kondensatorspule (E_{SG}) entnommen werden. 4. Der Spannungsabfall an w_k liegt am Schirmgitter der Verstärkerröhre V_1 (RV 12 P 2000), womit dieses das Steuergitter in seiner Wirkung unterstützt. Die stromsteuernden Gitter beider Röhren erhalten somit Potentiale, die in ihrer Höhe nur von dem zu stabilisierenden Linsenstrom abhängen mit Ausnahme des Schirmgitters von V_2 , das eine konstante Spannung hat.

Da schnelle Sprünge der Gleichspannung E durch die Siebglieder des Gleichrichtergerätes verhindert werden und eine Restbrumm von 100 Hz die Linsenspule L wegen ihrer hohen Selbstinduktion (etwa 100 Hy) nicht durchfließen kann, sondern seinen Weg durch den Kondensator C_2 nimmt, ist es möglich, die Röhre V_1 mit dem Kondensator C_1 zu überbrücken, der zur Verhinderung von etwaiger Selbstregung notwendig ist.

Die Durchrechnung der Schaltung ergibt unter diesen Verhältnissen für eine Spannungsänderung dE eine Stromänderung dI , die gegeben ist durch

$$dI = \frac{dE}{R_i + R_a + S V w_k \cdot R_i},$$

wobei R_i den Innenwiderstand von V_2 , R_a den Außenwiderstand des Kreises (Spule + w_k), S die Steilheit der Regelröhre und V den Verstärkungsfaktor von V_1 bedeutet. Durch Einsetzen der Röhrendaten und der Widerstandswerte von R_a und w_k (10 bzw. 1 k Ω) und des am Arbeitspunkt von V_1 gemessenen Verstärkungsfaktors $V=400$ folgt:

$$dI = \frac{dE}{2,8 \cdot 10^8}.$$

Ersetzt man die Regelröhre durch einen OHMSchen Widerstand geeigneter Größe (9 k Ω), so ist:

$$dI' = \frac{dE}{1,9 \cdot 10^4} \quad \text{und} \quad \frac{dI}{dI'} = \frac{1,9 \cdot 10^4}{2,8 \cdot 10^8} = \frac{1}{14800}.$$

Die Stromkonstanz ist also durch die Wirkung des Regelgliedes um das fast 15000fache erhöht und die relative Stromänderung beträgt dann rund

$$\frac{dI}{I} = \frac{1}{15000} \frac{dE}{E}.$$

Schwankt die Netzspannung und somit E um 10% seines Nennwertes, so ist $dI/I = 6,7 \cdot 10^{-6}$, entspricht also weitgehend den eingangs angeführten Forderungen.

Während beim Objektiv nur sehr geringe willkürliche Stromänderungen zum Scharfstellen des Bildes notwendig sind und durch einen variablen Hochohmwiderstand parallel zur Spule erreicht werden können, sind bei Kondensor und Projektiv weitgehende Variationen der Ströme erforderlich. Dann ist es aber nicht mehr möglich, die Regelröhren des Projektivs immer im günstigsten Arbeitspunkt zu betreiben, was ceteris paribus auch für die Glühstrecke des Kondensors gilt. Darum wurden zur Grobregelung in diesen Kreisen Widerstandskombinationen gewählt, die es gestatten, trotz veränderbarer Spulenströme immer denselben Strom aus dem Regler zu entnehmen. Ein doppelarmiger Schleifkontakt (in Abb. 1 durch den Stufenschalter S bezeichnet) ermöglicht für jede Stufe zu einem Serienwiderstand einen entsprechenden Parallelwiderstand einzuschalten, der so dimensioniert ist, daß der Gesamtwiderstand der ganzen Kombination in allen Schalterstellungen derselbe bleibt.

Die Wirkung der hier beschriebenen Anlage ist vollkommen zufriedenstellend und ließ sich überdies

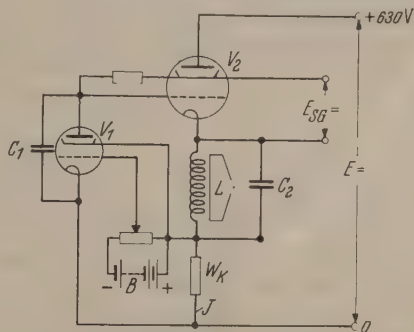


Abb. 3. Röhrenregler (Objektiv).

durch spezielle Versuche am Elektronenmikroskop selber noch prüfen. Zu diesem Zweck wurde durch eine absichtliche Dejustierung (Verkipfung) des Objektivs das Zentrum der Bild Drehung weit außerhalb des Leuchtschirms bzw. der Photoplatte verlegt, so daß Änderungen des Objektivstromes sich in starken Auswanderungen des Elektronenbildes bemerkbar machten. Unter den gewählten Versuchsbedingungen [2] entsprach z.B. einer 3%igen Änderung des Objektivstromes eine Bildverschiebung von 20 mm auf der Photoplatte. Dies konnte nach Ausschalten der Regelung, indem die Regelröhre durch einen geeigneten OHMSchen Widerstand ersetzt wurde, mittels Änderungen der Primärspannung des Objektivtrafos festgestellt werden¹. Sodann wurde nach Wiedereinsetzen der Regelröhre die Primärspannung um einen

¹ Natürlich zeigt sich dann auch ohne künstliche Spannungsvariation die Unruhe des Netzes in dauernden unregelmäßigen Bildbewegungen um Strecken von 2 bis 3 mm und gelegentlichen größeren Sprüngen.

wesentlich höheren (etwa 10fachen) Betrag geändert, ohne daß sich visuell eine Bildverschiebung, die auf eine Stromschwankung hingedeutet hätte, wahrnehmen ließ. Auch eine Aufnahme, bei der während der Exposition die Primärspannung des Objektivkreises um den maximal möglichen Wert von etwa 60 V periodisch geändert wurde, zeigte keinerlei Bildverschiebung, hatte vielmehr, wie durch optische Nachvergrößerung festgestellt wurde, die übliche Schärfe einer guten elektronenmikroskopischen Aufnahme. Aus der erwähnten Beziehung zwischen Bildverschiebung und Stromänderung folgt, daß eine auf der Photoplatte bei 7500facher Vergrößerung noch bequem auszumessende Unschärfe von $\frac{1}{10}$ mm eine relative Stromschwankung von $\Delta I/I = 15 \cdot 10^{-5}$ anzeigen würde. Für eine 10%ige Spannungsschwankung ($\Delta V_{\text{Prim}} = 22$ V) wäre dann $\Delta I/I = 5,5 \cdot 10^{-5}$, entspräche also schon den Konstanzbedingungen. Die Erkennbarkeit von Verschiebungen in der Größe von $\frac{1}{100}$ mm, wie sie dem oben berechneten Stabilisierungsfaktor entsprechen würden, hätte allerdings eine Bildschärfe zur Voraussetzung, die heute nur mit den besten Mikroskopen bei einer Auflösung von etwa $1,5 \mu$ erreicht werden kann.

Da im normalen Betrieb des Instrumentes Unschärfen durch Brennweitenänderungen und Bildrotationen noch wesentlich weniger hervortreten als bei der künstlichen Dejustierung, erfüllt die beschriebene Anlage — wie unter anderem zahlreiche Aufnahmen beweisen — als Linsenstromquelle für ein magnetisches Elektronenmikroskop vollauf ihren Zweck.

Bei sinngemäßer Dimensionierung, wobei z. B. für stärkere Ströme eine andere Röhrentype oder die Parallelschaltung mehrerer Röhren in Frage käme, kann dieses Stabilisierungsgerät überall dort, wo es in Physik und Technik auf sehr konstante Ströme ankommt, mit Vorteil verwendet werden.

Zusammenfassung.

Es wird ein Gerät beschrieben, das die Speisung der Linsen eines magnetischen Elektronenmikroskops aus dem Wechselstromnetz ermöglicht. Die hierbei erforderliche zeitliche Konstanz der Ströme wird durch Röhrenregler erreicht, deren Schaltung und Dimensionierung den vorliegenden Bedingungen entsprechend gewählt ist. Die Prüfung der Stromkonstanz kann am Elektronenmikroskop selber vorgenommen werden, da unter gewissen Betriebsbedingungen bei Veränderung des Objektivstroms starke Auswanderungen des Bildes stattfinden, die als Maß für Stromschwankungen dienen können. Die Konstanzbedingungen für 1μ Auflösung sind ausreichend erfüllt.

Literatur. [1] ZWORYKIN, V. K. u. a.: *Electron Optics and the Electron-Microscope*, S. 223. New York: John Wiley & Sons. — [2] KINDER, E., u. F. SCHLEICH: Das magnetische Elektronenmikroskop als Meßgerät zur Kontrolle der Stromquellenkonstanz. *Z. Optik* (im Druck).

Dr. E. KINDER und Dipl.-Ing. F. SCHLEICH,
Institut für Elektromedizin und Elektronentechnik
der Universität München. München 23, Kräpelinstr. 2.

Über Ortskurven des Reflexionsfaktors bei der Reflexion elektromagnetischer Wellen an einer Unstetigkeit nullter und erster Ordnung der Dielektrizitätskonstanten.

Von GOTTFRIED ECKART, Neuilly-sur-Seine.

Mit 6 Textabbildungen.

(Eingegangen am 17. April 1950.)

A. Problemstellung.

Im Hinblick auf die Verhältnisse in der Troposphäre untersuchen wir folgenden Fall: Wir nehmen zwei rein dielektrische Halbräume an, die in der Ebene $z=0$ zusammenstoßen. Die Dielektrizitätskonstante des Mediums 1 ($z < 0$) sei ϵ_1 , diejenige des Mediums 2 ($z > 0$), sei

$$\epsilon_2 = \alpha z + \epsilon_1, \quad (1)$$

wobei der Gradient α positiv oder negativ sein kann. Die relative Permeabilität in beiden Stadien sei μ .

Weiterhin setzen wir eine elektromagnetische ebene Welle voraus, die unter dem Einfallswinkel γ von unten her ($z < 0$) auf die Trennfläche trifft. Wir studieren die dadurch entstehende Reflexion und vergleichen sie mit derjenigen, die entsteht, wenn das zweite Medium eine überall gleiche Dielektrizitätskonstante ϵ_2 hat, die von ϵ_1 verschieden ist, also der klassischen FRESNELSchen Reflexion.

Als Einfallsebene wählen wir in beiden Fällen die $y z$ -Ebene. Wir haben dann mit 2 Polarisationsrichtungen zu rechnen.

1. H in der Einfallsebene, E senkrecht dazu.
2. E in der Einfallsebene, H senkrecht dazu.

Für den Fall 1. wurde eine strenge Lösung für die Unstetigkeit erster Ordnung vom Verfasser in [1]

gegeben (vgl. auch [3]). Für den Fall 2. scheint die geschlossene Lösung erhebliche Schwierigkeiten zu bieten, so daß eine Entwicklung nach den Potenzen des Gradienten α angebracht erscheint; beschränkt man sich dann auf die erste Potenz von α , d. h. auf relativ schwache Gradienten, so wird das Resultat leicht diskutierbar und erlaubt einen unmittelbaren Vergleich mit der FRESNELSchen Reflexion.

B. Lösung.

I. Graphische Darstellung des Reflexionsfaktors bei einer Unstetigkeit nullter Ordnung.

Wir geben zunächst die bekannten Formeln für die letztere an und eine einfache Darstellung in Form von Ortskurven.

Wenn die beiden Medien rein dielektrisch sind, hängt der Reflexionsfaktor nullter Ordnung nicht von der Frequenz, sondern nur vom Einfallswinkel ab. In den Abb. 1—4 ist dieser Faktor unter Berücksichtigung der Phase in der komplexen Ebene dargestellt, derart, daß zu jeder Lage des Vektors ein bestimmter Einfallswinkel γ gehört.

a) Wenn das Feld H in der Einfallsebene ($y z$) gelegen ist, existieren nur die Komponenten H_y , H_z ,

E_x und der Reflexionsfaktor r ist definiert durch das Verhältnis:

$$r = \frac{E_{x \text{ reflekt}}}{E_{x \text{ einfall}}} \quad (2)$$

und es gilt bekanntlich

$$r = \frac{\sqrt{\varepsilon_1} \cos \gamma_1 - \sqrt{\varepsilon_2 - \varepsilon_1 \sin^2 \gamma_1}}{\sqrt{\varepsilon_1} \cos \gamma_1 + \sqrt{\varepsilon_2 - \varepsilon_1 \sin^2 \gamma_1}}. \quad (3)$$

Daraus ergibt sich unmittelbar der geometrische Ort von r ,

α) wenn $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$: für $\gamma = \pi/2$ (streifenden Einfall) ist $r = -1$, r ist stets reell und nimmt ab bis zum Werte r_\perp bei senkrechtem Einfall ($\gamma = 0$) wo in dem vorliegenden Falle $r_\perp = (\sqrt{\varepsilon_1} - \sqrt{\varepsilon_2})/(\sqrt{\varepsilon_1} + \sqrt{\varepsilon_2})$. Der geometrische Ort ist daher der Teil der reellen Achse zwischen -1 und r_\perp ($r_\perp < 0$) (Abb. 1).

β) Wenn $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$: es bildet sich Totalreflexion aus für Werte von $\gamma > \gamma_t$, wo

$$\sin \gamma_t = \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}}. \quad (4)$$

r ist wieder -1 für $\gamma = \pi/2$; der Betrag von r bleibt 1 von $\gamma = \pi/2$ bis $\gamma = \gamma_t$; seine Phase ist so beschaffen, daß in diesem Winkelbereich r auf einem Halbkreis in der unteren Halbebene von -1 nach $+1$ wandert; zwischen γ_t und $\gamma = 0$ (senkrechter Einfall) läuft r vom Punkte $+1$ auf der positiv reellen Achse nach innen zum Punkte $r_\perp = (\sqrt{\varepsilon_1} - \sqrt{\varepsilon_2})/(\sqrt{\varepsilon_1} + \sqrt{\varepsilon_2})$ (Abb. 2). Diese Kurve hängt ebenfalls nicht von der Frequenz ab.

b) Wenn E in der Einfallsebene polarisiert ist ($y z$) existieren nur die Komponenten H_x , E_y , E_z ; wir definieren

$$r = \frac{H_{x \text{ reflekt}}}{H_{x \text{ einfall}}} \quad (5)$$

und erhalten:

$$r = \frac{\varepsilon_2 \sqrt{\varepsilon_1} \cos \gamma_1 - \varepsilon_1 \sqrt{\varepsilon_2 - \varepsilon_1 \sin^2 \gamma_1}}{\varepsilon_2 \sqrt{\varepsilon_1} \cos \gamma_1 + \varepsilon_1 \sqrt{\varepsilon_2 - \varepsilon_1 \sin^2 \gamma_1}}. \quad (6)$$

Wir diskutieren wieder zuerst den Fall

α) $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$: hier ist r bekanntlich Null in dem sog. BREWSTERSchen Winkel γ_B , der gegeben ist durch

$$\text{tg } \gamma_B = \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} \quad (7)$$

und man sieht aus (6) und (7) unmittelbar, daß r von -1 (bei $\gamma = \pi/2$) längs der reellen Achse nach Null läuft ($\gamma = \gamma_B$) und von da nach $(\sqrt{\varepsilon_2} - \sqrt{\varepsilon_1})/(\sqrt{\varepsilon_2} + \sqrt{\varepsilon_1})$ für senkrechten Einfall (Abb. 3). Im letzteren Fall ist das nach Gl. (2) definierte r gleich dem negativen Wert des nach Gl. (5) definierten, was physikalisch an Hand der Analogie zur Kabeltheorie einleuchtet.

β) $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$: Man sieht zunächst, daß der Totalreflexionswinkel $\gamma_t = \arcsin \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}}$ größer ist als der BREWSTER-Winkel $\gamma_B = \arcsin \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}}$, r läuft also von -1 (bei $\gamma = \pi/2$) auf der unteren Hälfte des Einheitskreises nach $+1$ ($\gamma = \gamma_t$) von da auf der positiv reellen Achse nach Null ($\gamma = \gamma_B$) und weiter auf der negativ reellen Achse bis $r_\perp = (\sqrt{\varepsilon_2} - \sqrt{\varepsilon_1})/(\sqrt{\varepsilon_2} + \sqrt{\varepsilon_1})$ (Abb. 4). Keine der in Abb. 1–4 gezeichneten Kurven hängt von der Frequenz ab.

II. Der Reflexionskoeffizient an einer Unstetigkeit des Gradienten der Dielektrizitätskonstante (Unstetigkeit erster Ordnung).

Wir wenden uns jetzt dem Fall zu, wo ε_2 durch die Gl. (1) gegeben ist.

a) Wenn H in der Einfallsebene polarisiert ist, haben wir nur die Komponenten H_y , H_z , E_x ; im unteren Medium bestehen die bekannten ebenen Wellen wie im Abschnitt I. Im oberen, nunmehr inhomogenen Medium hat man dann [1]:

$$E_x = W \cdot \exp(-j \sqrt{\omega^2 \varepsilon_0 \varepsilon_1 \mu_0 \mu} y \sin \gamma), \quad (8)$$

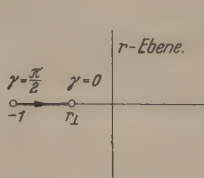


Abb. 1. Ortskurve des FRESNELschen Reflexionskoeffizienten (= Reflexionskoeffizient nullter Ordnung) $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$, H in der Einfallsebene polarisiert.

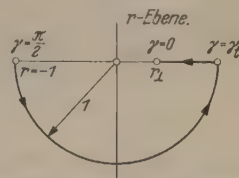


Abb. 2. Ortskurve des FRESNELschen Reflexionskoeffizienten, $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$, H in der Einfallsebene polarisiert.

wo W eine Lösung der Gleichung ist:

$$\frac{d^2 W}{dz^2} + \omega^2 \varepsilon_0 \mu_0 \mu (\alpha z + \varepsilon_1) W = 0. \quad (9)$$

Normieren wir alle Wellenfunktionen so, daß sie für $z = 0$ den Wert 1 annehmen und Wellen entsprechen, die nur nach einer Richtung laufen ($+z$ für die einfallende, $-z$ für die reflektierte Welle) und schreiben wir an Stelle unhandlicher HANKEL-Funktionen der

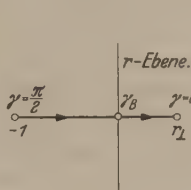


Abb. 3. Ortskurve des FRESNELschen Reflexionskoeffizienten, $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$, E in der Einfallsebene polarisiert.

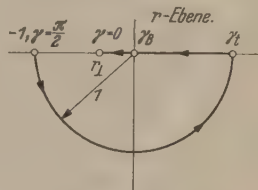


Abb. 4. Ortskurve des FRESNELschen Reflexionskoeffizienten, $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$, E in der Einfallsebene polarisiert.

Ordnung $\frac{1}{3}$ eine Entwicklung nach Potenzen von $(\omega^2 \varepsilon_0 \mu_0 \mu \alpha)$ an, so erhalten wir mit

$$a = \omega^2 \varepsilon_0 \mu_0 \mu \alpha, \quad (10)$$

$$b = \omega^2 \varepsilon_0 \mu_0 \mu \varepsilon_1, \quad (11)$$

$$c_2^2 = b \cos^2 \gamma, \quad c_1^2 = b \sin^2 \gamma, \quad (12)$$

$$W = e^{-j c_2 z} \left(1 + \sum_{\nu=1}^N \sum_{\sigma=1}^{2\nu} a^\nu c_{\nu,\sigma}^{(2)} z^{\nu} \right) \quad (13)$$

(die $c_{\nu,\sigma}^{(2)}$ sind in [2] gegeben). Wenn diese Reihe konvergiert, kann man N durch das Symbol ∞ ersetzen, divergiert sie, so kann man sie als asymptotische Reihe betrachten und N so wählen, daß sie nach ihrem kleinsten Glied abgebrochen wird. Dann bekommt man [2]

$$r = \frac{\sum_{\nu=1}^N a^\nu c_{\nu,1}^{(2)}}{2j c_2 - \sum_{\nu=1}^N a^\nu c_{\nu,1}^{(2)}}. \quad (14)$$

Dabei ist die Definition (2) verwendet worden. Unter Voraussetzung kleiner Gradienten α beschränken wir uns auf $N=1$ und haben ([2] Gl. (39))

$$r = \frac{a}{-8j c_2^3 - a}. \quad (15)$$

Mit (10), (11), (12) hat man dann

$$\left. \begin{aligned} r &= \frac{\alpha}{-8j\omega\sqrt{\epsilon_0\epsilon_1^3\mu_0\mu}\cos^3\gamma - \alpha} \\ &= \frac{1}{-8j\omega\sqrt{\epsilon_0\epsilon_1^3\mu_0\mu}\frac{\cos^3\gamma}{\alpha} - 1} \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Wir diskutieren diese jetzt im Vergleich mit Formel (3) als deren Ausartung (16) betrachtet werden kann. Zunächst fällt auf (wie schon in [2] angedeutet), daß für $\gamma \rightarrow \pi/2$, d.h. streifenden Einfall

$$r_{\gamma \rightarrow \pi/2} \rightarrow -1 \quad (17)$$

unabhängig von der Frequenz.

In Gl. (16) hängt r nur von der Größe

$$\frac{(8\omega\sqrt{\epsilon_0\epsilon_1^3\mu_0\mu}\cos^3\gamma)}{\alpha}$$

ab: dies ist ein wesentlicher Unterschied gegenüber (3), den wir noch genauer untersuchen werden. Zeichnen

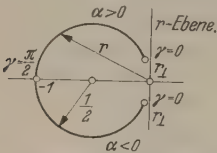


Abb. 5. Ortskurve des Reflexionskoeffizienten erster Ordnung, H in der Einfallsebene polarisiert.

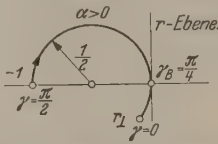


Abb. 6. Ortskurve des Reflexionskoeffizienten erster Ordnung, E in der Einfallsebene polarisiert.

wir den geometrischen Ort von r in Abhängigkeit von γ für verschiedene Werte von α und m :

$$m = 8\omega\sqrt{\epsilon_0\epsilon_1^3\mu_0\mu}. \quad (18)$$

Wir setzen zu diesem Zwecke:

$$r = x + jy = \frac{\alpha}{-jm\cos^3\gamma - \alpha}, \quad (19)$$

daraus:

$$x = \frac{\alpha^2}{\alpha^2 + m^2\cos^6\gamma}, \quad y = \frac{\alpha m\cos^3\gamma}{\alpha^2 + m^2\cos^6\gamma} \quad (20)$$

und

$$\frac{y}{x} = -\frac{m\cos^3\gamma}{\alpha}. \quad (21)$$

Durch Einsetzen in die erste oder zweite Gl. (20) findet man:

$$y^2 + x^2 + x = 0. \quad (22)$$

Also ist der geometrische Ort von r ein Kreis (Abb. 5) mit dem Mittelpunkt in $x = -\frac{1}{2}$, $y = 0$, dem Radius $\frac{1}{2}$ unabhängig von den anderen Parametern. Der Einfluß von γ und α erscheint nur in der Bezifferungsskala der Werte von γ auf dem Kreisumfang. In (16) figuriert die Größe $(\omega\cos^3\gamma)/\alpha$; wenn ω/α sehr groß ist, d.h. die Wellenlänge kurz und der Gradient klein, würde ein von -1 verschiedener Wert von r , z.B. r_1 für einen Wert von γ sehr nahe an $\pi/2$ (flache Erhebung) erreicht. Wenn nun dagegen ω/α sehr klein gewählt wird (λ groß, α groß), so gehört derselbe Wert von r , r_1 , zu einem kleineren Wert von γ (γ =Winkel mit dem Einfallslot) also zu einem steileren Einfall. Schreiben wir $\omega = 2\pi c/\lambda$ (c =Lichtgeschwindigkeit), so sehen wir, daß die Reflexion an der Unstetigkeit erster Ordnung von $\alpha\lambda$, also der Änderung von ϵ auf eine Wellenlänge abhängt, was physikalisch unmittelbar einleuchtet; bei festem α werden bei festem γ längere Wellen stärker reflektiert als kürzere; da für $\gamma = \pi/2$ r auf alle Fälle -1 ist, so sieht man nun, daß r mit abnehmendem γ (steiler

werdendem Einfall) um so schneller abfällt, je kürzer die Welle und je kleiner der Gradient ist. Für senkrechten Einfall ($\gamma = 0$) liegt r (α klein!) auf dem Kreis nahe dem Koordinatenursprung $r_1 \sim -\alpha/(j m)$. [Man kann im Nenner von (16) α gegen 1 vernachlässigen.] Man sieht ebenfalls, daß der Unterschied für positive und negative α (Übergang zum dichteren bzw. dünneren Medium) nur darin besteht, daß für $\alpha > 0$ der Teil des Kreises zwischen -1 und r_1 durchlaufen wird, der in der oberen Halbebene liegt; für $\alpha < 0$ tritt der dazu spiegelbildliche Teil in der unteren Halbebene (Abb. 5).

b) Wenden wir uns nunmehr dem Falle der E -Polarisation in der Einfallsebene zu. Wir definieren r wieder

$$r = \frac{H_{x\text{reflekt}}}{H_{x\text{einfall}}}. \quad (23)$$

Dieser Fall erlaubt keine Lösung mit einer endlichen Anzahl tabulierter Transzendenten [2]. Nehmen wir für das inhomogene Medium die Lösung, die der Verfasser in [2] gab, so haben wir

$$r = \frac{\sum_{v=1}^N a^v l_{v,1}^{(2)}}{2j c_2 - \sum_{v=1}^N a^v l_{v,1}^{(2)}} \quad (24)$$

Unter Beschränkung auf $N = 1$ erhält man mit

$$l_{11}^{(2)} = \frac{2c_2^2}{4c_2^2 b} \dagger, \quad (25)$$

$$r = \frac{\alpha \cos 2\gamma}{8j\omega\sqrt{\epsilon_0\epsilon_1^3\mu_0\mu}\cos^3\gamma - \alpha \cos 2\gamma}, \quad (26)$$

r verschwindet also für

$$\gamma = \frac{\pi}{4}. \quad (27)$$

Es existiert also auch bei der Reflexion erster Ordnung ein BREWSTER-Winkel. Im Falle der FRESNELschen Reflexion (nullter Ordnung) wird der BREWSTER-Winkel 45° , wenn wir $\epsilon_1 \rightarrow \epsilon_2$ gehen lassen; es ist dies der Wert, den der BREWSTER-Winkel im Falle der Reflexion erster Ordnung annimmt. Mit

$$\cos 2\gamma = (2\cos^2\gamma - 1), \quad (28)$$

$$r = x + jy \quad (29)$$

erhält man

$$x = \frac{-\alpha^2(2\cos^2\gamma - 1)^2}{\alpha^2(2\cos^2\gamma - 1)^2 + m^2\cos^6\gamma}, \quad (30a)$$

$$y = \frac{-m\alpha\cos^3\gamma(2\cos^2\gamma - 1)}{\alpha^2(2\cos^2\gamma - 1)^2 + m^2\cos^6\gamma}. \quad (30b)$$

Um diesen geometrischen Ort zu finden, dividieren wir (30a) durch (30b), so ergibt sich

$$\frac{x}{y} = \frac{\alpha(2\cos^2\gamma - 1)^2}{m\cos^3\gamma}, \quad (31)$$

$$(2\cos^2\gamma - 1)^2 = \frac{m\cos^3\gamma}{\alpha} - 1. \quad (32)$$

Durch Einsetzen in (30a) oder (30b) findet man

$$y^2 + x^2 + x = 0, \quad (33)$$

also denselben Kreis wie in (22) (Abb. 6). Man muß aber die folgenden Unterschiede beachten:

Während im Falle horizontaler E -Polarisation der betreffende Halbkreis für $\pi/2 \geq \gamma \geq 0$ nur ausgefüllt wurde zwischen dem Punkte -1 und dem

† In den Gl. (122) bis (127) von [2] sind Korrekturen anzubringen.

Punkte r_{\perp} (der praktisch sehr nahe am Nullpunkt liegt), wird jetzt (H horizontal polarisiert) ein Halbkreis erfüllt für $\pi/2 \geq \gamma \geq \pi/4$; für $\gamma = \pi/4$ ist r im Nullpunkt gelegen; für steileren Einfall (weiter abnehmendes γ) setzt r seinen Weg auf dem anderen Halbkreis fort bis zu einem Punkt r_{\perp} . Im praktischen Fall der Troposphäre ($\alpha \sim 10^{-7}$ [1/m]) können nur γ -Werte in unmittelbarer Umgebung von $\pi/2$ eine merkbare Reflexion ergeben; schon für $\gamma = 89^\circ$ liegt r sehr nahe am Nullpunkt ($r \sim 1/100$). Numerische Werte einer Lösung mittels HANKEL-Funktionen sind in [1] gegeben nach Rechnungen des Instituts für praktische Mathematik der T. H. Darmstadt (Prof. Dr. WALTHER).

Wenn man im Nenner von (26) α gegenüber m vernachlässigt (für $\gamma = 0$), so sieht man, daß

$$r_{H\text{hor}} = -r_{E\text{hor}} \tag{34}$$

bei normalem Einfall, entsprechend den Definitionen (2), (5), (23).

Berechnung optischer Kenngrößen magnetischer Elektronenlinsen vom erweiterten Glockenfeldtyp.

Von FRIEDRICH LENZ.

(Aus dem Rheinisch-Westfälischen Institut für Übermikroskopie, Düsseldorf.)

Mit 4 Textabbildungen.

(Eingegangen am 3. April 1950.)

Nach GLASER [1] haben die Magnetfelder in den Polschuhen hochauflösender Elektronenmikroskope längs der Symmetrieachse einen typisch glockenförmigen Verlauf, welcher durch einen Ausdruck der Form

$$H(z) = \frac{H_0}{\left(1 + \frac{z^2}{a^2}\right)^\mu} \tag{1}$$

in befriedigender Näherung wiedergegeben werden kann. Die Größe a hängt hierbei mit der halben Halbwertbreite d der Feldverteilung längs der Achse nach der Gleichung

$$d = a \sqrt{2^{1/\mu} - 1} \tag{2}$$

zusammen. GLASER hat in der angeführten Arbeit für $\mu = 1$ die Gleichungen der Elektronenbahnen sowie Brennweiten, Brennpunktslagen, Farb- und Öffnungsfehlerkonstanten exakt als Funktion eines Parameters k^2 berechnet, welcher durch die Gleichung

$$k^2 = \frac{e B_0^2 d^2}{8 m U} \tag{3}$$

definiert wird und ein dimensionsloses Maß für die Stärke der Linse gibt. B_0 ist hierbei die maximale magnetische Flußdichte auf der Achse, welche mit H_0 durch die Gleichung $B_0 = \mu_0 H_0$ verknüpft ist [$\mu_0 = 1,256 \cdot 10^{-6}$ V sec/Amp m]. e/m bedeutet die spezifische Elektronenladung, U die von den Elektronen durchlaufene Spannung. Wenn diese Spannung so hoch ist, daß man relativistische Korrekturen berücksichtigen muß, so ist an Stelle von U in Gl. (3)

$$U^* = U \left(1 + \frac{e U}{2 m_0 c^2}\right) = U \left(1 + \frac{U}{1022000 \text{ V}}\right) \tag{4}$$

zu setzen.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe einer Näherungsmethode wird der Reflexionsfaktor der Reflexion elektromagnetischer Wellen an einer Unstetigkeit des Gradienten der Dielektrizitätskonstanten (Unstetigkeit erster Ordnung) in Abhängigkeit von Frequenz, Einfallswinkel und Polarisation studiert und mit dem der Reflexion an einer Unstetigkeit der Dielektrizitätskonstanten selbst (Unstetigkeit nullter Ordnung) verglichen. Im Falle der Reflexion erster Ordnung wird r frequenzabhängig; längere Wellen werden bevorzugt. Der BREWSTER-Winkel ist $\pi/4$, der Grenzwert der Reflexion nullter Ordnung beim Angleichen der beiden Medien aneinander. Streifender Einfall ergibt $r = -1$; der Abfall von diesem Werte mit steiler werdendem Einfall ist um so stärker je kürzer die Welle ist.

Literatur. [1] ECKART, G.: Ann. Télécomm. **1949**. — [2] ECKART, G.: Ann. Télécomm. **1949**. — [3] ECKART, G.: C. R. Acad. Sci., Paris **230**, 1044.

Dr.-Ing. habil. GOTTFRIED ECKART, Neuilly sur Seine, 4 Villa du Roule.

In der Praxis hat man es nun nie mit exakten Glockenfeldern der Form (1), insbesondere aber nicht mit solchen mit $\mu = 1$ zu tun. Es erhebt sich daher die Frage, wie man ein empirisch gegebenes Feld am besten durch ein Feld der Form (1) annähert. GLASER schlägt dazu in einer Arbeit „Berechnung der optischen Konstanten magnetischer Elektronenlinsen“ [2] vor, für empirische Feldkurven

$$\sigma d = \sqrt{\frac{-2 H_0}{H''(0)}} \tag{5}$$

zu definieren und im übrigen mit einer Feldverteilung

$$H = \frac{H_0}{1 + \frac{z^2}{\sigma^2 d^2}} \tag{6}$$

als Näherung zu rechnen. Das bedeutet, daß die empirische Feldkurve durch diejenige Glockenkurve mit $\mu = 1$ angenähert wird, welche im Scheitelpunkt nach Feldstärke H_0 und Krümmungsradius mit dieser übereinstimmt. Da bei der Berechnung der optischen Kenngrößen die Umgebung des Maximalwertes den entscheidenden Beitrag zur Integration liefert, ist dies Verfahren zweifellos das gegebene, wenn man mit $\mu = 1$ annähern will. Die optischen Kenngrößen erhält man dann, indem man in den dafür in der GLASERSCHEN Arbeit [1] gegebenen Formeln überall k^2 durch $\sigma^2 k^2$ ersetzt.

Nun lassen sich erfahrungsgemäß die empirischen Feldkurven oft besser durch Gl. (1) mit von 1 verschiedenem μ annähern. Es liegt also nahe, auch eine solche Näherung durchzurechnen.

Während man bei (6) nur die zwei Größen H_0 und σd variieren kann, um optimale Annäherung zu erzielen, hat man bei (1) die drei Größen H_0 , a und μ

zur Verfügung. Wir können hier also drei voneinander unabhängige Forderungen an die Näherungskurve stellen. Als erste wählen wir natürlich wieder, daß beide Kurven den gleichen Maximalwert H_0 haben sollen. Als zweite wählen wir, daß beide Kurven die gleiche Halbwertbreite haben sollen, setzen also in Gl. (1) denjenigen Wert für a ein, der sich aus Gl. (2)

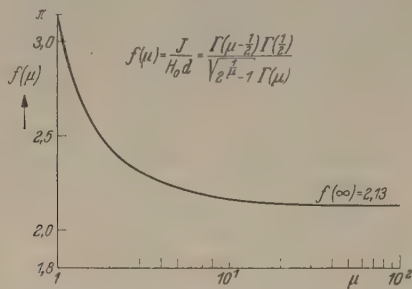


Abb. 1. Zusammenhang zwischen Gesamtdurchflutung J , maximaler Achsenfeldstärke H_0 und halber Halbwertbreite d bei erweiterten Glockenfeldern der Form $H = H_0 \left(1 + \frac{z^2}{d^2} (2^{1/\mu} - 1)\right)^{-\mu}$.

ergibt, wenn man dort für d die halbe empirische Halbwertbreite d einsetzt. Jetzt haben wir noch die dritte Forderung frei. Man könnte daran denken, entweder die Krümmungen beider Kurven im Scheitelpunkt oder etwa ihre Steigungen im Halbwertpunkt ($z = d$) oder Wendepunkt gleichzusetzen oder aber

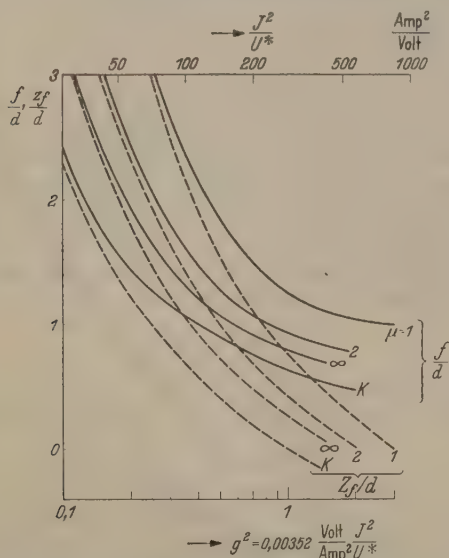


Abb. 2. Brennweite f und Brennpunktslage z_f in Abhängigkeit von Linsenstärke und Feldform für das erweiterte Glockenfeld

$$H = H_0 \left(1 + \frac{z^2}{d^2} (2^{1/\mu} - 1)\right)^{-\mu}.$$

zu verlangen, daß für die empirische Feldkurve das Integral $I = \int_{-\infty}^{+\infty} H dz$ denselben Wert annimmt wie für die Näherung. Diese letzte Möglichkeit scheint vom Standpunkt des Praktikers die beste zu sein.

Wie bestimmt man nun aber für ein Feld der Form (1) aus den empirisch gegebenen Größen H_0 , d und I den Exponenten μ ?

Da man aus dem empirisch gegebenen Feldverlauf die Maximalfeldstärke H_0 und die halbe Halbwertbreite d kennt, kann man bei gegebener Gesamtdurchflutung $I = \int_{-\infty}^{+\infty} H dz$ die dimensionslose Größe $I/H_0 d$

berechnen, welche für Glockenfelder der Form (1) eine Funktion allein von μ ist.

Es wird nämlich

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H_0 dz}{\left(1 + \frac{z^2}{d^2} (2^{1/\mu} - 1)\right)^\mu} = H_0 d \frac{\Gamma(\mu - \frac{1}{2}) \Gamma(\frac{1}{2})}{\sqrt{2^{1/\mu} - 1} \Gamma(\mu)}$$

oder

$$\frac{I}{H_0 d} = \frac{\Gamma(\mu - \frac{1}{2}) \Gamma(\frac{1}{2})}{\sqrt{2^{1/\mu} - 1} \Gamma(\mu)} = f(\mu) \quad (7)$$

$\Gamma(\mu)$ ist hierbei die Gammafunktion.

In Abb. 1 ist $f(\mu)$ als Funktion von μ aufgetragen. Mit Hilfe dieser Kurvendarstellung ist es nun möglich, das zu einem Kurvenverlauf gehörige μ zu bestimmen, indem man H_0 und d diesem empirischen Feldverlauf entnimmt, $I/H_0 d$ daraus berechnet und den zugehörigen Kurvenpunkt in Abb. 1 aufsucht. Für $\mu = 1$ hat die Funktion (7) den Wert π , für $\mu = \infty$ den Wert $\sqrt{\pi/\ln 2} = 2.13$. Es ist ein Mangel unserer Annäherung durch Gl. (1), daß wir sie in Fällen, in denen $I/H_0 d < \sqrt{\pi/\ln 2} = 2.13$ wird, nicht verwenden können, da sich dann für kein μ die Gl. (7) erfüllen läßt. Nun ist aber der praktisch niedrigste Wert für $I/H_0 d$ gleich 2, nämlich für die Kastenkurve

$$H = \begin{cases} H_0, & \text{wenn } |z| < d \\ 0, & \text{wenn } |z| > d. \end{cases} \quad (8)$$

Wenn wir also empirische Kurven mit einem zwischen 2 und 2.13 liegenden Wert von $I/H_0 d$ haben, können wir nicht nach dem hier beschriebenen Verfahren durch Gl. (1) annähern, sondern müssen zu anderen Näherungskurven, etwa

$$H = H_0 \exp\left(-\left|\frac{x}{d}\right|^v \ln 2\right) \quad (9)$$

oder

$$H = \frac{H_0}{1 + \left|\frac{z}{d}\right|^v} \quad (10)$$

übergehen. Beide umfassen den gesamten möglichen Wertebereich von $I/H_0 d$ und gehen für $v \rightarrow \infty$ in die Kastenkurve (8) über. Die Kurvenschar (9) enthält auch den „GAUSS-Buckel“ $H = H_0 \exp(-(z/d)^2 \ln 2)$, nicht aber die GLASERSche Glockenkurve (6). In (10) ist umgekehrt die Glockenkurve, nicht aber der „GAUSS-Buckel“ enthalten. Es sind natürlich Feldkurven mathematisch denkbar, für welche $I/H_0 d < 2$ wird, etwa

$$H = \begin{cases} H_0 \left(1 - \frac{|z|}{2d}\right) & \text{für } |z| < d \\ 0 & \text{für } |z| > d. \end{cases}$$

In diesem Fall würde $I/H_0 d$ beispielsweise gleich 1.5. Wir glauben aber, daß wir für unsere Problemstellung die Kastenkurve (9) als Grenzfall betrachten dürfen.

Für $\mu = 2$ und $\mu = \infty$ wurden für je drei Parameterwerte k^2 (0.3; 1.0; 3.0; in einigen Fällen auch 1.5 und 2) diejenigen achsennahen Elektronenbahnen nach der Gleichung

$$\frac{d^2 y}{dz^2} + \frac{e B^2}{8 m_0 U^*} y = 0 \quad (11)$$

numerisch berechnet, welche von außerhalb des Feldes achsenparallel einfallen und aus diesen wiederum die

auf die halbe Halbwertbreite d bezogene Brennweite f , Vergrößerungsweite v , Brennpunktslage z_f , Farb- und Öffnungsfehlerkonstante C_F und C_{δ} . Die Farb- und Öffnungsfehlerkonstanten wurden nach den von GLASER [3], [4] gegebenen Formeln

$$C_F = \int_{z_0}^{z_1} y'^2 dz, \quad (12)$$

$$C_{\delta} = \frac{e}{96mU^*} \int_{z_0}^{z_1} \left(\frac{2e}{mU^*} B^4 + 5B'^2 - BB'' \right) y^4 dz \quad (13)$$

berechnet und beziehen sich auf den Fall hoher Vergrößerung, bei der das Objekt im Brennpunkt liegt. y ist hierbei der Achsenabstand derjenigen Elektronenbahn, für welche im Brennpunkt $y(z_f) = 0$ und $y'(z_f) = 1$ ist.

Weiterhin wurden die optischen Kenngrößen für die Kastenkurve (8) berechnet. Hier war wieder eine explizite Berechnung möglich, welche zu folgenden Ergebnissen führte:

$0 < k < \frac{\pi}{4}$	$\frac{\pi}{4} < k < \frac{\pi}{2}$
$\frac{f}{d} = \frac{1}{k \sin 2k}$	$\frac{f}{d} = \frac{1}{k}$
$\frac{v}{d} = \frac{1}{k \sin 2k}$	$\frac{v}{d} = \frac{1}{k \sin 2k}$
$\frac{z_f}{d} = 1 + \frac{1}{k \tan 2k}$	$\frac{z_f}{d} = \frac{\pi}{2k} - 1$
$\frac{C_F}{d} = \frac{1}{\sin^2 2k} + \frac{1}{2k \tan 2k}$	$\frac{C_F}{d} = \frac{\pi}{4k}$

Eine Berechnung von C_{δ}/d war für die Kastenkurve nicht möglich, da das Integral (13) in diesem Fall über alle Grenzen wächst.

Die Werte für $\mu = 1$ brauchten nicht neu berechnet zu werden, da sie der GLASERSchen Arbeit [1] entnommen werden konnten.

Das asymptotische Verhalten für kleine k^2 wurde nach der BUSCHSchen Brennweitenformel für kurze Linsen [5] berechnet. Es wird für $k^2 \rightarrow 0$

$$f, v, C_F, z_f \rightarrow \frac{8m_0 U^*}{e \int B^2 dz}$$

Setzt man hierin B gemäß Gl. (1) ein, so erhält man

$$\frac{f}{d}, \frac{v}{d}, \frac{C_F}{d}, \frac{z_f}{d} \rightarrow \frac{\sqrt{2^{1/\mu} - 1} \Gamma(2\mu)}{\Gamma(2\mu - \frac{1}{2}) \Gamma(\frac{1}{2})} \cdot \frac{1}{k^2}$$

Wenn man in entsprechender Weise das asymptotische Verhalten des Öffnungsfehlers für kleine k^2 berechnet [indem man nämlich in Gl. (13) y^4 durch f^4 ersetzt], erhält man

$$\frac{C_{\delta}}{d} \rightarrow \frac{\mu(2^{1/\mu} - 1)^{\frac{1}{2}}}{2k^6} \frac{2\mu - \frac{1}{2}}{2\mu + 1} \left(\frac{\Gamma(2\mu)}{\Gamma(\frac{1}{2}) \Gamma(2\mu - \frac{1}{2})} \right)^3$$

Speziell wird für

$\mu = 1$	$\frac{f}{d}, \text{ usw.} \rightarrow \frac{0,636}{k^2} = \frac{0,636}{g^2}$	$\frac{C_{\delta}}{d} \rightarrow \frac{0,0646}{k^6} = \frac{0,0646}{g^6}$
$\mu = 2$	$\frac{f}{d}, \text{ usw.} \rightarrow \frac{0,654}{k^2} = \frac{0,395}{g^2}$	$\frac{C_{\delta}}{d} \rightarrow \frac{0,0820}{k^6} = \frac{0,0180}{g^6}$
$\mu = \infty$	$\frac{f}{d}, \text{ usw.} \rightarrow \frac{0,665}{k^2} = \frac{0,304}{g^2}$	$\frac{C_{\delta}}{d} \rightarrow \frac{0,102}{k^6} = \frac{0,0068}{g^6}$
Kastenkurve	$\frac{f}{d}, \text{ usw.} \rightarrow \frac{0,500}{k^2} = \frac{0,203}{g^2}$	$\frac{C_{\delta}}{d} = \sim$

Den Praktiker interessiert nun nicht so sehr die Abhängigkeit der optischen Kenngrößen von k^2 als vielmehr die von der eng damit zusammenhängenden Größe

$$g^2 = \frac{e \mu_0^2 I^2}{8 \pi^2 m_0 U^*} \quad (14)$$

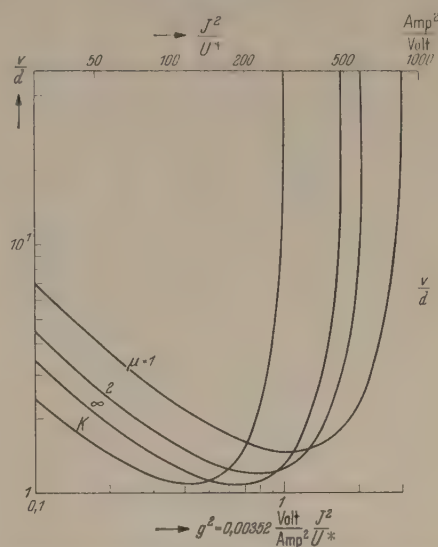


Abb. 3. Vergrößerungsweiten v in Abhängigkeit von Linsenstärke und Feldform für das erweiterte Glockenfeld $H = H_0 \left(1 + \frac{z^2}{d^2} (2^{1/\mu} - 1) \right)^{-\mu}$.

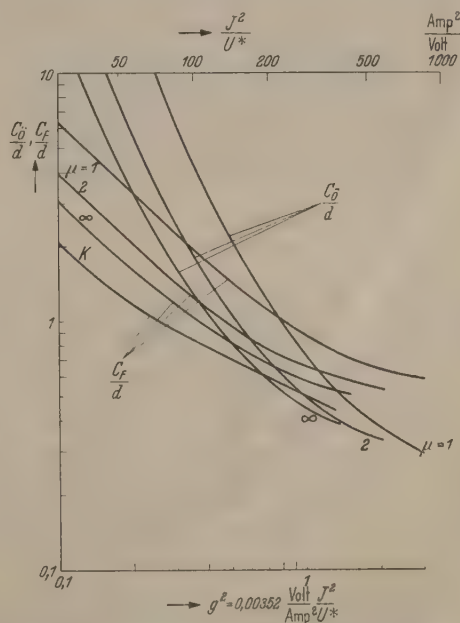


Abb. 4. Farb- und Öffnungsfehlerzahl, C_F/d und C_{δ}/d in Abhängigkeit von Linsenstärke und Feldform für das erweiterte Glockenfeld

$$H = H_0 \left(1 + \frac{z^2}{d^2} (2^{1/\mu} - 1) \right)^{-\mu}$$

Der Faktor $1/\pi^2$ wurde eingeführt, damit für $\mu = 1$ (das GLASERSche Glockenfeld) $g^2 = k^2$ wurde. Die Beziehung zwischen k^2 und g^2 für andere μ erhalten wir wiederum aus Gl. (7). Es ist nämlich definitionsgemäß (3), (7), (14)

$$k^2 = g^2 \left(\frac{\pi H_0 d}{I} \right)^2 = g^2 \frac{\pi^2}{f^2(\mu)} \quad (15)$$

In Abb. 2, 3 und 4 sind die optischen Kenngrößen als Funktion dieses neuen Parameters g^2 aufgetragen. Die Definitionsgleichung (14), welche nach Einsetzen der

Tabelle 1. Die optischen Kenngrößen für erweiterte Glockenfelder der Form $H = H_0 [1 + (2^{1/\mu} - 1) z^2/d^2]^{-\mu}$ nach der von GLASER vorgeschlagenen Näherung und numerisch berechnet.

k^2	μ	g^2	$\frac{f}{d}$	$\frac{f}{d}$	$\frac{v}{d}$	$\frac{v}{d}$	$\frac{z_f}{d}$	$\frac{z_f}{d}$	$\frac{C_F}{d}$	$\frac{C_F}{d}$	$\frac{C_\delta}{d}$	$\frac{C_\delta}{d}$
			GLASER	numerisch	GLASER	numerisch	GLASER	numerisch	GLASER	numerisch	GLASER	numerisch
0,3	1	0,3	2,65	2,65	2,65	2,65	-2,46	-2,46	2,24	2,24	6,04	6,04
0,3	2	0,181	2,53	2,61	2,55	2,61	-2,31	-2,50	2,09	2,27	4,4	6,83
0,3	∞	0,137	2,45	2,59	2,48	2,59	-2,16	-2,50	1,97	2,25	3,5	7,52
1	1	1	1,256	1,256	1,47	1,47	-0,760	-0,760	0,876	0,876	0,735	0,735
1	2	0,604	1,29	1,15	1,64	1,23	-0,72	-0,80	0,87	0,842	0,65	0,831
1	∞	0,458	1,33	1,13	1,91	1,16	-0,64	-0,80	0,86	0,845	0,59	0,918
1,5	1	1,5	1,015	1,015	1,64	1,64	-0,44	-0,44	0,71	0,71		
1,5	2	0,905	1,15	0,971	2,15	1,24	-0,34	-0,488				
1,5	∞	0,687	1,23	0,924	3,34	1,08	-0,24	-0,506	0,75	0,691		
2	1	2,0	1,03	1,03	2,35	2,35	-0,25	-0,25	0,641	0,641	0,370	0,370
2	2	1,21	1,11	0,879	4,36	1,43	-0,14	-0,303	0,673	0,615		
2	∞	0,912	1,20	0,823	28,6	1,19	-0,03	-0,325	0,714	0,599		
3	1	3	1,000	1,000	∞	∞	0	0	0,59	0,59	0,294	0,294
3	2	1,81	1,11	0,79			+0,12	-0,07	0,64	0,54	0,302	0,343
3	∞	1,37	1,22	0,72			+0,25	-0,10	0,70	0,52	0,315	0,383

Konstanten in der Form

$$g^2 = 0,00352 \frac{\text{Volt}}{\text{Amp}^2} \frac{I^2}{U^*}$$

geschrieben werden kann, erlaubt in dieser Darstellung auch I^2/U^* als Abszissenmaßstab aufzutragen. Diese nur die Betriebsdaten enthaltende Größe ist es ja, welche dem Praktiker vorgegeben ist, wenn er vor der Aufgabe steht, einen Polschuh geeignet zu dimensionieren.

Wenn man nun für ein erweitertes Glockenfeld (1) einerseits nach der GLASERSchen Näherung σd aus Gl. (5) bestimmt, andererseits nach dem hier gemachten Vorschlag rechnet, so findet man zwischen σ und μ die Beziehung

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{\mu (2^{1/\mu} - 1)}}$$

Es ist nun also möglich, ein Maß für die Genauigkeit der GLASERSchen Näherung zu erhalten, indem man die von uns numerisch für das erweiterte Glockenfeld (1) berechneten Werte der optischen Kenngrößen mit denen vergleicht, welche man nach der GLASERSchen Näherung erhalten würde. Dies ist in Tabelle 1 geschehen. Es zeigt sich eine erträgliche Übereinstimmung, welche nur im Bereich großer μ beim Öffnungsfehler für kleine k^2 und bei der Brennweite und der Vergrößerungsweite für große k^2 durchbrochen wird¹.

¹ Kürzlich wurde uns von Herrn Prof. GLASER eine Korrekturformel zu der von ihm vorgeschlagenen Näherung

Zusammenfassung.

Es wird angegeben, wie man zu einer empirisch gegebenen Feldverteilung längs der Achse einer magnetischen Elektronenlinse die Parameter $H_0, a,$ einer Näherung der Form $H(z) = H_0 (1 + z^2/a^2)^{-\mu}$ bestimmt, daß der empirische Feldverlauf mit der Näherung nach Maximalwert, Halbwertbreite und

Gesamtdurchflutung $\int_{-\infty}^{+\infty} H dz$ übereinstimmt. Für die Feldverteilung $H(z) = H_0 (1 + z^2/a^2)^{-\mu}$ werden die wichtigsten elektronenoptischen Kenngrößen berechnet. Die Ergebnisse werden mit denen verglichen, welche sich nach einer von GLASER vorgeschlagenen Näherung ergeben würden.

Herrn Prof. VON BORRIES danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für wertvolle Hinweise

Literatur. [1] GLASER, W.: Z. Physik **117**, 285 (1941). — [2] GLASER, W.: Ann. Phys. **7**, 213 (1950). — [3] GLASER, W.: Z. Physik **116**, 56, Gl. (21) (1940). — [4] GLASER, W.: Z. Physik **116**, 19, Gl. (1) (1940). — [5] BUSCH, H.: Arch. Elektrotechn. **18**, 553 (1927).

(5,6 usw.) mitgeteilt, welche für Brennweiten und Brennpunktslagen eine Verbesserung seiner Zahlenwerte erlaubt. Wir haben diese Korrekturformeln auf einige Zahlenbeispiele angewandt und bei sämtlichen Beispielen eine bedeutende Verbesserung der Übereinstimmung mit unseren durch Berechnung der Elektronenbahnen gewonnenen Werten festgestellt.

Dipl.-Phys. FRIEDRICH LENZ, Rheinisch-Westfälisches Institut für Übermikroskopie, (22a) Düsseldorf, August-Thyssen-Str. 1

Über das lichtoptische Reflexionsvermögen aufgedampfter AlAg- und AlMg-Legierungen.

Von A. BOETTCHER, Kalscheuren.

Mit 4 Textabbildungen.

(Eingegangen am 18. November 1949.)

Für eine Reihe von Zweistoffsystemen liegen bereits Untersuchungen ihres optischen Reflexionsvermögens vor. Dabei zeigten die Messungen an Proben aus kompaktem Material, daß dieselben Schwierigkeiten, die den entsprechenden Untersuchungen bei reinen Metallen entgegenstehen, bei Legierungen in

verstärktem Maße auftreten. Es ist dies einerseits der Einfluß der Politur, der gerade bei intermetallischen Phasen mit ihren gegenüber den reinen Komponenten weitgehend veränderten mechanischen Eigenschaften sehr stark in Erscheinung tritt, andererseits die Beeinflussung der gemessenen optischen Konstanter

durch die bei Legierungen vielfach verstärkt auftretende Oberflächenoxydation, die auch bei sehr sorgfältiger Behandlung der Proben nicht auszuschalten ist. Wesentliche Schwierigkeiten bereitet außerdem die Herstellung von Oberflächen homogener Zusammensetzung bei Phasen mit sehr engem Homogenitätsbereich, da hierzu eine sehr sorgfältige Erschmelzung der Proben, außerdem eine lange Temperaturbehandlung zur völligen Homogenisierung erforderlich ist. An den in dieser Arbeit untersuchten Systemen führte J. WULFF [1] solche Messungen am massiven Material durch. Ein Vergleich seiner Ergebnisse mit denen dieser Arbeit bestätigt den entscheidenden Einfluß der genannten Faktoren.

Wie bereits erwähnt, liegen auch Messungen an aufgedampften Mehrstoffsystemen vor. Grundsätzliche Hinweise enthält eine Patentschrift der ehemaligen I. G. Farbenindustrie [2] über die Herstellung der HOCHHEIMschen Legierung. Da jedoch nur die quantitative Zusammensetzung der zu verdampfenden Substanzen angegeben ist, nicht aber Struktur des Kondensats und genaue Reflexionswerte, ist sie im Zusammenhang mit den Ergebnissen dieser Arbeit nur von beschränkter Bedeutung. Bei der Untersuchung des Reflexionsvermögens aufgedampfter AlMg-Filme durch EDWARDS [3] und EDWARDS und PETERSEN [4] wurden sowohl Legierungen als auch die reinen Metalle nebeneinander verdampft. Da diese Autoren jedoch bei getrenntem Verdampfen der beiden Substanzen keine Kontrolle der Zusammensetzung der Kondensate hatten, beim Verdampfen der Legierungen keine Temperaturbehandlung anschlossen, so daß sie in diesen Fällen, wie früher gezeigt wurde [5], keine Legierungen, sondern im wesentlichen aus zweigeteilt übereinanderliegenden Schichten von Magnesium und Aluminium aufgebaute Kondensate untersuchten, sind auch ihre Ergebnisse nur von begrenztem Interesse.

Die zu der Durchführung der optischen Messungen bei dieser Arbeit benutzte Versuchsanordnung wurde in einer vorangegangenen Mitteilung [5] bereits in einer schematischen Skizze gezeigt (s. dort die Abb. 1).

Zur Bestimmung des optischen Reflexionsvermögens wurde ein Spalt über die Spiegelfläche (Einfallswinkel 45°) durch ein Quarzprisma auf eine Photoplatte (Agfa Ultraviolet) abgebildet. Linse und Abdeckfenster der Vakuumapparatur waren ebenfalls aus Quarz. Der Plattenhalter der Elektronenkamera wurde während der optischen Messungen nach oben gedreht. Als Lichtquelle wurde eine Höchstdrucklampe 1021 bzw. HBO 321 benutzt, die ein in dem oben angegebenen Spektralbereich weitgehend kontinuierliches Spektrum gibt. Um Absolutwerte für das Reflexionsvermögen zu erhalten, wurde der Kondensatträger unmittelbar nach der Aufnahme an der zu untersuchenden Schicht rückseitig mit reinem Aluminium bedampft und eine Vergleichsaufnahme auf dieselbe Platte gemacht. Die Absolutwerte für Aluminium wurden aus der Literatur entnommen. Sowohl an der zu untersuchenden Schicht als auch an dem Aluminiumspiegel wurden nacheinander bei verschiedenen Belichtungszeiten mehrere Spektren auf dieselbe Platte aufgenommen, so daß aus ihnen die Gradation der Platte in Abhängigkeit von der Wellenlänge bestimmt werden konnte. Außerdem war es so möglich, bei der photometrischen Auswertung für die verschiedenen Wellenlängenbereiche Spektren mit jeweils günstigster Belichtungszeit zu vergleichen, die wegen des Intensitätsabfalls der Lichtquelle mit kürzer werdender Wellenlänge wuchs.

Die Anlage ermöglichte schnelle Übersichtsmessungen in dem gesamten zu untersuchenden Spektralgebiet von 5000 bis 2500 AE und gestattete eine Angabe der Reflexionswerte innerhalb einer Fehler-

grenze von durchschnittlich $\pm 2\%$. Da es das erste Ziel dieser Arbeit war, übersichtsmäßig verschiedene Legierungen auf ihr Reflexionsvermögen in dem genannten Spektralbereich zu untersuchen, war diese Genauigkeit ausreichend. Die Oberflächenstruktur der zu den optischen Messungen verwandten Spiegel wurde in jedem Fall mittels Elektronenbeugung geprüft.

Einen Maßstab für die Leistungsfähigkeit der angewandten optischen Meßmethode geben einige besondere Beobachtungen an aufgedampften Silberschichten. Bei einer Reihe von Kondensaten traten neben dem bekannten Reflexionsminimum bei 3200 AE

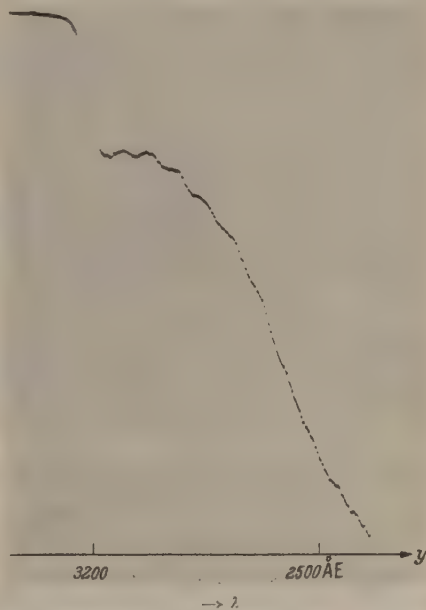


Abb. 1. Photometerkurve des Reflexionsspektrums einer aufgedampften Silberschicht.

zu kürzeren Wellenlängen hin noch mehrere kleine Reflexionsminima und -maxima auf. Abb. 1 zeigt die Photometerkurve des entsprechenden Reflexionsspektrums, bei der nur die Schwärzung im intensitätsarmen ultravioletten Teil des Spektrums zu erkennen ist, in dem allein bei reinem Silber diese Minima und Maxima beobachtet wurden. Sie traten nur bei einem Teil der unter weitgehend konstanten Bedingungen aufgedampften Filme auf und sind vermutlich in Parallele zu setzen mit ähnlichen Absorptionsminima die SMAKULA [6] an aufgedampften Metallen, darunter auch Silber, fand. Auch er stellte fest, daß diese Minima nicht bei allen Kondensaten auftraten und vermutete, daß dies auf einen mehr oder minder großen Anteil amorphen Metalls in den Spiegeln zurückzuführen sei. Auf Grund der Strukturuntersuchungen, die an den in dieser Arbeit untersuchten Filmen durchgeführt wurden, läßt sich sagen, daß auch diejenigen Kondensate, die diese Minima nicht zeigten, völlig kristallin waren, worauf auch die Tatsache hinweist, daß ihre elektrische Leitfähigkeit keinerlei außergewöhnliche Besonderheiten aufwies. Es wird daher angenommen, daß entscheidend für das Auftreten dieser feineren Differenzierung des Reflexionsvermögens die Größe und Vollkommenheit der Kristallite der Schicht ist, die von Dampfstrahldichte, Struktur und Temperatur der Unterlage abhängt, und

zwar in der Weise, daß mit kleiner werdender Kristallitgröße und zunehmender Zahl der Gitterstörungen die Minima verschwinden. Zur Prüfung dieser Annahme wurde bei einer Dampfstrahldichte, bei der ein auf eine Glasunterlage bei Zimmertemperatur aufgedampfter Film keine Minima zeigte, ein Spiegel ähnlicher Dicke auf eine auf 250° C erwärmte kristalline Quarzunterlage aufgedampft. Abb. 2 zeigt die

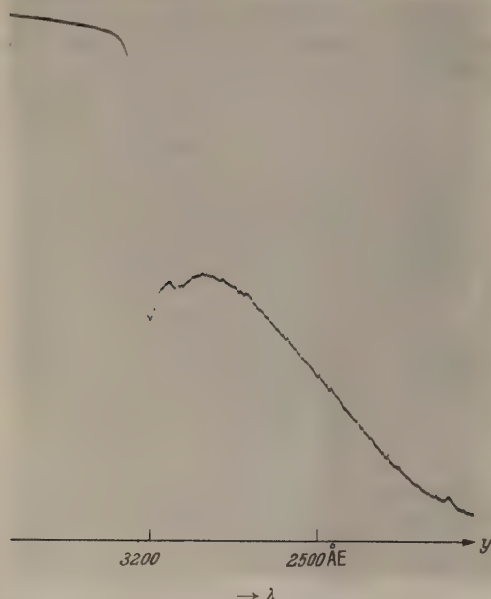


Abb. 2. Beginnende Ausbildung der Nebenminima des Reflexionsvermögens einer aufgedampften Silberschicht.

entsprechende Photometerkurve, auf der ein erstes Nebenminimum bereits deutlich zu erkennen ist, dessen Auftreten auf die Ausbildung größerer Kristallite auf der erwärmten Kondensationsfläche zurückgeführt

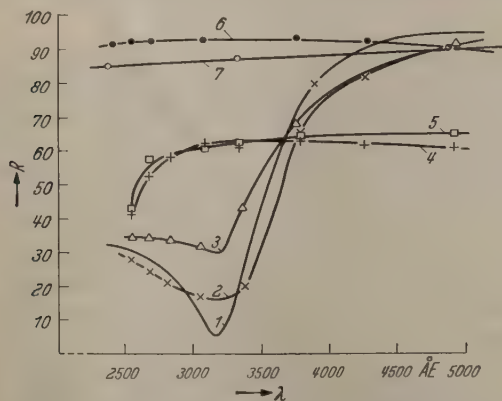


Abb. 3. Reflexionsvermögen einiger AgAl-Legierungen.

- | | |
|---------------------------------------|-------------------------------------|
| 1: 100 Gew.-% Ag, | 5: 89 Gew.-% Ag (γ -Phase), |
| 2: 99 Gew.-% Ag (α -Phase), | 6: 2 Gew.-% Ag (δ -Phase), |
| 3: 96,5 Gew.-% Ag (α -Phase), | 7: 100 Gew.-% Al. |
| 4: 92,3 Gew.-% Ag (β' -Phase), | |

wird. Die Beobachtungen SMAKULAS unterstützen diese Auffassung, da auch er seine Absorptionsminima nur bei Filmen fand, die bei großer Dampfstrahldichte auf eine nahe der Verdampfungsquelle befindliche Unterlage niedergeschlagen wurden, die infolge der Wärmestrahlung der von ihm verwandten Wolframschiffchen ohne Zweifel eine wesentlich erhöhte Oberflächentemperatur hatte, so daß die Bildung großer Kristallite in doppelter Weise gefördert wurde. Die Beobachtungen weisen darauf hin, daß auch die

Messungen an aufgedampften Metallen nur unter besonderen Bedingungen die optischen Konstanten der Metalleinkristalle liefern können, wobei die Schwierigkeit auftritt, daß die Aufdampfschichten mit wachsender Kristallitgröße infolge der damit verbundener Oberflächenrauigkeit in steigendem Maße diffus reflektieren. Zur weiteren Klärung der beobachteter Erscheinungen sind besondere Untersuchungen notwendig.

Die Ergebnisse der optischen Messungen an verschiedenen Legierungen des Systems AgAl zeigt Abb. 3. Die Kurven 1 und 7 geben das Reflexionsvermögen der reinen Komponenten in Prozent wieder. Kurve 2 zeigt die Veränderungen, die bei einer AgAl-Legierung mit nur 1 Gew.-% Aluminium auftreten. Das charakteristische Reflexionsminimum des Silbers bei 3200 Å ist bereits wesentlich abgeflacht, in noch stärkerem Maße bei einer Legierung mit etwa 3,5 Gew.-% Aluminium (Kurve 3). Die typische Form der Reflexionskurve des reinen Silbers bleibt bei beiden Legierungen, bei denen verschiedene Mengen Aluminium im Silbergitter gelöst sind, erhalten. Eine sehr starke Veränderung zeigt sich, sobald bei steigendem Aluminiumgehalt die Zusammensetzung der β' -Phase erreicht ist (Kurve 4). Das Reflexionsvermögen im sichtbaren Teil des Spektrums ist stark abgesunken, das Minimum bei 3200 Å völlig verschwunden. Bei 2800 Å setzt ein steiler Abfall der Reflexionskurve ein, der auch bei der γ -Phase (Kurve 5), die sich optisch weitgehend ähnlich verhält, auftritt. Eine Ausdehnung der Messungen auf noch kleinere Wellenlängen erscheint für beide Phasen von Interesse, um festzustellen, ob auch hier ein relatives Minimum oder eine weitere kontinuierliche Abnahme des Reflexionsvermögens auftritt. Besonders hohe Werte ergibt die Einlagerung von Silber in das Aluminiumgitter. Kurve 6 zeigt das Ergebnis der Messungen an einem Spiegel mit 2 Gew.-% Silber unmittelbar nach der Temperaturbehandlung. Das Reflexionsvermögen steigt im ultravioletten Teil des Spektrums auf 92% an und liegt bei 2500 Å, wo es bei reinem Aluminium bereits auf 85% gesunken ist, noch über 90%. Es ist dabei zu beachten, daß die AgAl-Legierungen der δ -Phase mit mehr als 0,5 Gew.-% Ag wegen des geringen Lösungsvermögens des Aluminiumgitters für Silber nur bei höheren Temperaturen stabil sind.

Die gefundenen Werte unterscheiden sich sehr stark von den durch WULFF gemessenen, wie es auf Grund der unterschiedlichen Herstellung der Proben zu erwarten war. Besonders auffallend ist das von ihm gefundene geringe Reflexionsvermögen der γ -Phase im ultravioletten Teil des Spektrums, was vermutlich auf eine starke Oxydation seiner Probe zurückzuführen ist. Auch bei den durch Aufdampfen hergestellten Legierungen machte sich nach kurzer Alterung an Luft ein starker Abfall der Reflexionswerte durch Oxydation bemerkbar, der besonders für Wellenlängen unter 4000 Å in Erscheinung trat.

Abb. 4 zeigt das Ergebnis der entsprechenden Messungen an verschiedenen Legierungen des Systems AlMg. Kurve 5 gibt wiederum die Werte für reines Aluminium an, Kurve 1 für einen Magnesiumspiegel, der in der früher beschriebenen Weise [5] durch Verdampfen eines Teils einer magnesiumreichen AlMg-Legierung hergestellt worden war und bei einer Oberflächenstrukturaufnahme nur die Reflexe des

hexagonalen Magnesiumgitters zeigte. Sowohl δ - als auch β -Phase besitzen im ultravioletten Gebiet ein flaches Maximum, ohne jedoch die Werte des reinen Aluminiums zu erreichen. Der gesättigte Aluminiummischkristall (Kurve 4) zeigt dieses Maximum nicht mehr, sondern zeichnet sich im Gegenteil durch ein schnelles Absinken der Reflexionswerte bei Wellenlängen unter 3000 ÅE aus.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen von EDWARDS und PETERSEN hatten sämtliche in dieser Arbeit untersuchten AlMg-Legierungen ein geringeres Reflexionsvermögen als Aluminium. Da EDWARDS und PETERSEN, wie oben näher begründet, vermutlich an fast reinen Aluminiumoberflächen maßen, ist anzunehmen, daß die von ihnen angegebene geringe Erhöhung des Reflexionsvermögens gegenüber den Werten des reinen Aluminiums innerhalb der Fehlergrenze ihrer optischen Messungen lag. Auch bei diesem System unterscheiden sich die von WULFF beobachteten Werte sehr stark von denen dieser Arbeit, die im ultravioletten Teil des Spektrums zum größten Teil höher liegen. Es ist anzunehmen, daß diese Unterschiede hauptsächlich durch die auf den massiven Proben vorhandenen Oxydhäute bedingt sind. Hierfür spricht vor allem der besonders starke Abfall bei der von ihm gemessenen reinen Magnesiumprobe und der magnesiumreichsten Legierung im Ultraviolett, da gerade Magnesium besonders stark oxydiert.

Systematische Fehler, die in die Messungen an aufgedampften Spiegeln eingehen, sind neben den Beeinflussungen durch nicht nachweisbare Oxydhäute, die als gering zu betrachten sind, die Veränderungen der optischen Konstanten durch eine teilweise diffuse Reflexion, die durch die verschiedene Oberflächenrauigkeit der einzelnen Legierungen verursacht wird. Diese sind qualitativ abzuschätzen aus der Schärfe der Reflexe bei Strukturaufnahmen in Reflexion. Wie Elektronenreflexionsaufnahmen zeigen, ist mit Ausnahme der β -Phase im System AlMg bei sämtlichen intermetallischen Phasen der beiden untersuchten Systeme auf eine größere Oberflächen-

rauigkeit zu schließen, als sie bei reinen Silber- und Aluminiumkondensaten auftritt, die unter gleichen Bedingungen hergestellt werden. Für diese Phasen werden die Reflexionswerte daher stets zu niedrig gemessen werden. Da die Spiegel jedoch bei unmittelbarer Betrachtung noch keinerlei Mattigkeit zeigten, wird auch dieser Fehler bei der Messung des Reflexionsvermögens nur wenige Prozent betragen können.

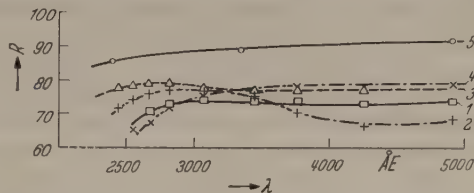


Abb. 4. Reflexionsvermögen einiger AlMg-Legierungen. 1: 100 Gew.-% Mg; 2: 58 Gew.-% Mg (δ -Phase); 3: 37 Gew.-% Mg (β -Phase); 4: 3 Gew.-% Mg (α -Phase); 5: 100 Gew.-% Al.

Zusammenfassung.

Das optische Reflexionsvermögen von AlAg- und AlMg-Aufdampfschichten verschiedener Zusammensetzung und Struktur wurde in dem Spektralbereich zwischen 2500 und 5000 ÅE mit einer photometrischen Methode gemessen.

Die Arbeit wurde durchgeführt im Theoretisch-Physikalischen Institut der ehemaligen T. H. Danzig¹. Den Vereinigten Aluminiumwerken Lautawerk danke ich für ihre freundliche Unterstützung bei der Herstellung der benötigten Legierungen.

Literatur. [1] WULFF, J.: J. opt. Soc. Amer. **24**, 223 (1934). — [2] Patentschrift 527578 vom 4. Juni 1931. — [3] EDWARDS, H. W.: Phys. Rev. **43**, 205 (1933). — [4] EDWARDS, H. W., und R. P. PETERSEN: J. opt. Soc. Amer. **27**, 87 (1937). — [5] BOETTCHER, A.: Z. angew. Phys. **2**, 193 (1950). — [6] SMAKULA: Phys. Z. **34**, 788 (1933). — Z. Physik **86**, 185 (1933); **88**, 114 (1934).

¹ Die Ergebnisse wurden auszugsweise referiert in der „Fiat Review of German Science“, Bd. 8 und 9 „Physik der festen Körper“.

Dr. A. BOETTCHER, in Firma Degussa, (22c) Kalscheuren, Post Hermülheim b. Köln.

Berichte.

Strukturbestimmung von Molekeln mit Hilfe des Raman-Effektes.

VON JOSEF GOUBEAU.

(Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen.)

(Eingegangen am 6. Mai 1950.)

Einleitung.

In einem früheren Aufsatz, in dem die RAMAN-Spektren als analytisches Hilfsmittel besprochen worden waren [1], wurde betont, daß das RAMAN-Spektrum als Schwingungsspektrum von Molekeln nach Zahl, Frequenz, Intensität und Polarisationszustand seiner Linien bedingt ist durch die Masse der Atome, aus denen sich die Molekel aufbaut, durch die zwischen den Atomen herrschenden Bindekräfte und durch die räumliche Anordnung der Atome, d. h. durch die Struktur. Dabei soll unter Struktur in Erweiterung des älteren Begriffes der Chemie nicht nur die räumliche Anordnung der Atome verstanden sein, sondern auch die möglichst genauen Abstände, Winkel,

Bindekräfte usw. Es ist gelegentlich für diesen verfeinerten Begriff der Struktur das Wort „Konstitution“ in Vorschlag gebracht worden [2]. Da jedoch eine scharfe Trennung zwischen beiden Begriffen nur durch eine mehr oder minder willkürliche Grenze zu erreichen sein wird, so erübrigt sich die Einführung eines neuen Begriffes. Der Begriff „Struktur“ muß jeweils der Entwicklung der wissenschaftlichen Forschung angepaßt werden. Das Endziel einer Strukturaufklärung ist heute nicht nur die Fixierung der Lage der Atomkerne und eventuell die Aufklärung der zwischen ihnen herrschenden Bindekräfte, sondern dazu gehört auch eine möglichst genaue Erfassung der Elektronenzustände. Daraus läßt sich erkennen,

daß der Begriff der Struktur im Laufe der Entwicklung sich noch weiter verfeinern wird.

Die engen Beziehungen zwischen RAMAN-Spektrum und Molekelstruktur wurden schon von RAMAN in seinen ersten Veröffentlichungen qualitativ erkannt. Will man jedoch Strukturbestimmungen mittels des RAMAN-Effektes durchführen, so müssen bei vollständiger Ausnutzung der Möglichkeiten die Zusammenhänge zwischen RAMAN-Spektrum und Struktur quantitativ erfaßt werden. Bestrebungen in dieser Richtung setzten sehr frühzeitig ein. Dabei wurden zwei prinzipiell verschiedene Wege beschritten, der theoretische und der empirische. Beide führten zu Erfolgen. Werden beide im folgenden auch getrennt besprochen, so werden sie doch kaum getrennt zur Klärung von Strukturfragen eingesetzt, sondern man wird immer versuchen, die Erfahrungen beider Wege anzuwenden.

I. Theoretische Behandlung der Beziehungen zwischen Raman-Spektrum und Molekelstruktur.

1. Vollständige theoretische Erfassung des Schwingungsspektrums.

Zur theoretischen Behandlung des Problems wird von einem mechanischen Modell der Molekel ausgegangen, dessen Schwingungen berechenbar sind. Bei den heute meistens üblichen Modellen nach dem „Valenzkraftsystem“ werden die Atome als Punkte mit Massen entsprechend ihren Atomgewichten betrachtet. Als Bindekräfte werden in Richtung der von den Chemikern angenommenen Valenzen — symbolisiert durch die Bindestriche — quasi-elastische Federkräfte angenommen. Die Erhaltung der Winkel zwischen den Valenzen besorgen winkelerhaltende Kräfte mit dem Sitz am Zentralatom, meistens eine Zehnerpotenz kleiner als die Valenzkräfte. Sehr bald zeigte sich, daß diese einfachen Modelle die experimentellen Ergebnisse nur schlecht wiedergeben. Deshalb wurden verfeinerte Modelle mit zusätzlichen Kraftkonstanten — besonders Kantenkräften — entwickelt [3]. Damit werden die Prinzipien des „Zentralkraftsystems“ übernommen mit Federkräften auch zwischen nicht direkt gebundenen Atomen, so daß die Modelle als Valenzkraftsysteme mit überlagertem Zentralkraftsystem bezeichnet werden können. Bei entsprechender Auswahl der Kraftkonstanten und womöglich unter Berücksichtigung der Anharmonizität der Schwingungen lassen sich dann die experimentellen Befunde oft sehr genau beschreiben [4].

Diese Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell wird häufig als Bestätigung für das angenommene Modell betrachtet. Dies ist jedoch ein Trugschluß, da die zusätzlich angenommenen Kraftkonstanten und Wechselwirkungskräfte mathematisch Korrekturglieder darstellen. Erst, wenn dieselben Kräfte und Zusatzkräfte bei anderen Modellen eingesetzt werden können, dann erhalten sie und auch die ihnen zugrundeliegenden Modelle größere Wahrscheinlichkeit. Mit Skepsis wird vor allem die Annahme von quasi-elastischen Federkräften betrachtet, und radikale Äußerungen sprechen den berechneten Bindekräften jeden physikalischen Sinn ab [5]. Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, die Kräfteverhältnisse in den Molekeln ohne die Annahme von

elastischen Federkräften in Richtung der Verbindungslinien der Atome zu berechnen. Hier sind die Versuche von K. SCHÄFER [6] zu erwähnen, der mittels eines Extremumsprinzips diese Frage bei einfachen Molekeln zu lösen versuchte. Interessanterweise ergeben sich nach diesem Verfahren andere Schwingungsbewegungen der Atome als bei den üblichen Valenzkraftsystemen.

Die Berechnung der Frequenzen der Schwingungen des angenommenen Modells erfolgt durch Aufstellung der Bewegungsgleichungen mittels eines Potentialausdruckes, deren Lösungen zu den Frequenzgleichungen führen. Diese ermöglichen die Berechnung der Frequenzen bei Annahme bestimmter Molekelkonstanten und umgekehrt. Mit der Zahl der möglichen Schwingungen, also mit der Zahl der Atome, kompliziert sich der mathematische Apparat sehr rasch, so daß allgemein berechenbar nur Molekel mit wenigen (bis ungefähr 5 [7]) Atomen sind.

Nun haben PLACZEK [8] und im Anschluß daran zahlreiche weitere Autoren gezeigt, daß sich beim Vorhandensein von Symmetrieelementen in der Molekel die Schwingungen in verschiedene Klassen einteilen lassen, je nachdem, ob sie zu den einzelnen Symmetrieelementen symmetrisch oder antisymmetrisch sind. Die Schwingungen der einzelnen Klassen unterscheiden sich durch ihren Polarisationszustand und durch ihre Intensitäten (Auswahlregeln). Da für jede Klasse die Frequenzgleichungen getrennt berechnet werden, lassen sich symmetrische Molekeln auch mit höherer Atomzahl berechnen, wie z. B. unter anderem die Berechnungen von C. MANNEBACK an *Naphthalin* [9] zeigen. Eine weitere Erhöhung der Zahl der voll berechenbaren Molekeln bringt die Zusammenfassung bestimmter Atomgruppen, wie CH_3 , NH_2 , OH usw. zu schwingenden Einheiten. Damit müssen aber auch zusätzliche Fehlerquellen in Kauf genommen werden.

Als Ergebnis derartiger Berechnungen liegt ein zahlreiches Material über die in Molekeln herrschenden Kräfte vor. Es ergaben sich wichtige und recht gesicherte Vergleichsmöglichkeiten dieser Bindekräfte unter gleich gebauten aber auch bereits unter verschieden gebauten Molekeln. Die Bindekräfte konnten in Beziehung gesetzt werden zu Atomabständen, zu Dissoziationsenergien, und sind heute wichtige Molekelkonstanten. Aus den vielen interessanten Einzelheiten dieser Ergebnisse sei z. B. erwähnt, daß die Bindekräfte f_{SiCl} und f_{SiCl_2} in der Reihe $\text{SiCl}_4 \rightarrow \text{SiCl}_3\text{CH}_3 \rightarrow \text{Si}(\text{CH}_3)_4$ verschieden sind [10], oder auch die von H. VAN BREDERODE und H. GERDING [11] berechneten Bindekräfte in P_4O_6 , P_4O_{10} , $\text{P}_4\text{O}_6\text{S}_4$. Im Gegensatz zu den Bindekräften kann den aus den RAMAN-Spektren berechneten Winkeln keine große Sicherheit zugemessen werden, da die Modelle meistens nur wenig empfindlich gegenüber Winkelspreizungen sind.

Als Beispiel einer derartigen Berechnung sind in Tabelle I die berechneten und beobachteten Frequenzen von Nitromethan und Trideuteriumnitromethan [4] angeführt. Sie ergeben sich unter Benutzung folgender Konstanten:

$$\begin{aligned} K_{\text{H}} (= f_{\text{CH}}) &= 4,96, & K_{\text{RNO}_2} (= f_{\text{CN}}) &= 4,74, \\ K_{\text{NO}} (= f_{\text{NO}}) &= 9,72, & k_{\text{H}} (= d_{\text{HCH}}) &= 0,04, \\ k_{\text{N}_2} (= d_{\text{CNO}}) &= -0,35, & k_{\text{NO}} (= d_{\text{ONO}}) &= 2,54, \\ & & k_{\text{RNO}} (= d_{\text{CNO}}) &= 0,636, \end{aligned}$$

ußerdem

$$\begin{aligned} H_\gamma &= 2,263, & H_\delta &= 0,404 \cdot 10^{-11} \text{ dyn cm}^2/\text{radian}, \\ H_\alpha &= 0,46, & H_{\beta\text{NO}_2} &= 0,665 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}, \\ l_{\alpha\beta} &= 0,01, & l_{\beta\beta} &= -0,035 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}, \\ l_{\gamma\gamma} &= 1,264 \cdot 10^{-11} \text{ dyn cm}^2/\text{radian}. \end{aligned}$$

Tabelle 1: Vergleich der beobachteten und berechneten Frequenzen in cm^{-1} für CH_3NO_2 und CD_3NO_2 .

Schwin- ungsklasse	CH_3NO_2		CD_3NO_2	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
A_1	647	651	632	625
	921	920	879	879
	1384	1363	1384	1387
	1413	1426	1090	1092
	2965	2965	2160	2125
A_2	—	—	—	—
B_1	476	476	424	433
	1097	1101	879	866
	1449	1480	1051	1068
	1582	1580	1571	1561
	3048	3046	2290	2259
B_2	599	601	560	561
	1153	1161	944	936
	1488	1487	1051	1066
	3048	3046	2290	2259

Hier handelt es sich um ein Modell mit sehr vielen Konstanten. Zum Vergleich seien noch Werte für Bindekräfte angegeben, die mit einfacheren Modellen für dasselbe Molekül berechnet wurden: K. W. F. KOHLRAUSCH [3] gibt für $f_{\text{NO}} = 9,84 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$ und $\angle \text{ONO} = 102^\circ 40'$, während ST. BOGDAN und STEFANESCU [12] $f_{\text{CN}} = 4,7$, $f_{\text{NO}} = 8,7$, $d_{\text{ONO}} = 9 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$ und $\angle \text{ONO} = 136^\circ$ angeben. Dies Beispiel zeigt sehr deutlich die ungefähre Genauigkeit bei den Berechnungen der Bindekräfte und der Winkel.

3. Theoretische Behandlung des Schwingungsspektrums von Kristallen.

Mit diesem Problem, das sowohl theoretisch wie praktisch von großer Bedeutung ist, haben sich in den letzten Jahren die verschiedensten Autoren sehr intensiv beschäftigt, darunter C. V. RAMAN [13] selbst. Daneben müssen noch die Arbeiten von R. S. HALDOR und L. COUTURE [14], [15] erwähnt werden, über die Abhängigkeit der Schwingungsspektren vom Kristallsystem. Dabei wird bei Ionenkristallen mit komplexen Anionen (z. B. SO_4^{2-} , CO_3^{2-}) zwischen inneren und äußeren Schwingungen des Gitters unterschieden. Zur experimentellen Prüfung wurden Untersuchungen an sorgfältig ausgewählten Einkristallen durchgeführt, zum Teil mit polarisiertem Licht in den verschiedenen Achsenrichtungen [16]. Es ergaben sich teilweise sehr gute Übereinstimmungen mit der Theorie. Auf Grund derartiger Messungen war es z. B. möglich, die schon bei früheren Kristallaufnahmen aus dabei beobachteten Linienaufspaltungen erfolgte Störung der Tetraedersymmetrie zu beseitigen [17]. Darüber hinaus konnte mit Hilfe dieser genaueren Messungen die Art und Richtung der Deformation festgelegt werden. Damit ist die Möglichkeit gegeben, Aussagen der Kristallstrukturanalyse mit Röntgenstrahlen durch Messung des RAMAN-Effektes wesentlich zu verfeinern. Da es sich, wie eine einfache Übersichtsrechnung bei den Sulfaten zeigt, um

Abstandsverschiebungen in der Größenordnung von 0,01 bis 0,02 Å handelt, so lassen sich diese mit Hilfe der Röntgenstrahlen bei wenig symmetrischen Gittern nicht mehr sicher erfassen.

3. Halbquantitative Erfassung der Schwingungsspektren.

Mit der Zunahme der Zahl der Atome in der Molekel und damit der Zahl der Schwingungen im Gesamten oder in einer Klasse von Schwingungen steigen die Schwierigkeiten der mathematischen Behandlung sehr rasch. In manchen Fällen kann noch eine spezielle Lösung unter der Annahme bestimmter Bindekräfte erreicht werden. Aber auch bei Molekeln, bei denen keine Frequenzgleichungen mehr aufgestellt werden können, ergeben sich aus den Symmetrieverhältnissen noch eindeutige Aussagen über die Zahl und den Polarisationszustand der Linien im Zusammenhang mit einer bestimmten Struktur. Es muß jedoch darauf verwiesen werden, daß diese aus Symmetrieverhältnissen abgeleiteten Auswahlregeln streng nur für den gasförmigen Zustand gelten, da in der Flüssigkeit und auch im festen Zustand die Nachbarmolekeln die Symmetrie beeinflussen. Die Erfahrungen haben aber bewiesen, daß nicht von einer vollständigen Ungültigkeit der Auswahlregeln in Flüssigkeiten gesprochen werden kann [14], sondern eher von einer Durchbrechung derselben, indem gelegentlich, wie in Benzol [3], [18], in Olefinen [19] u. a. die eine oder andere der verbotenen Linien beobachtet wird.

Trotz dieser nicht strengen Gültigkeit der Auswahlregeln kann die Zahl der Linien und ihr Polarisationszustand allein zur Entscheidung zwischen zwei oder mehreren in Betracht zu ziehenden Strukturen herangezogen werden, sofern sich diese in ihrer Symmetrie und in der daraus sich ergebenden Zahl der Linien und ihrem Polarisationszustand unterscheiden.

Als Beispiel derartiger Strukturbestimmungen sei das Cyclohexan erwähnt, für das die „Sesselform“ (D_{3d} , 10 Linien, vier davon polarisiert), die „Wannenform“ (C_{2v} , 36 Linien) zur Diskussion gestanden haben, und eventuell eine ebene Form (D_{6h} , 8 Linien, zwei davon polarisiert). Da von den beobachteten 10 Linien vier polarisiert beobachtet wurden, so ist durch die Zahl und die Polarisation der Linien die Sesselform gesichert [20]. In sehr ähnlicher Diskussion konnte für das Cyclooctan die Zickzackform des Ringes als die wahrscheinlichere aus dem Spektrum abgeleitet werden [21]. Die Zahl der polarisierten Linien diente auch beim Nickeltetracarbonyl als Beweis für die tetraedrische Anordnung der vier CO-Gruppen [22].

Von besonderer Bedeutung erwies sich die Linienzahl bei den Strukturdiskussionen von n-Paraffinen und ihren Substitutionsverbindungen. Für Alkylhalogenide hatte K. W. F. KOHLRAUSCH [23] bereits sehr frühzeitig aus überzähligen Linien den Schluß gezogen, daß Rotationsisomere vorliegen, da überzählige Linien nur dann beobachtet wurden, wenn die Möglichkeit zu Rotationsisomerie gegeben war [24]. Eine exakte Bestätigung dieser Annahme brachte das Studium der Temperaturabhängigkeit der Spektren dieser Stoffe [25]. Es wurden Intensitätsverschiebungen beobachtet, und beim Übergang zur

festen Phase verschwand ein Teil der Linien vollständig, woraus auf das Vorhandensein nur eines Isomeren im festen Zustand geschlossen werden konnte, bei den n-Paraffinen z.B. die reine trans-Form. Durch Polarisationsmessungen der Linien des zweiten Rotationsisomeren [26] konnte dies als nicht reine cis-Form, sondern mit auf Lücke stehenden Atomen ermittelt werden. Die quantitative Messung der temperaturbedingten Intensitätsverschiebungen erlaubte die Umwandlungswärmen zwischen den verschiedenen Rotationsisomeren zu berechnen [27].

4. Zuordnung der beobachteten Frequenzen zu bestimmten Molekelschwingungen.

Eine besondere Aufgabe bei jeder Ausdeutung eines RAMAN-Spektrums und damit auch bei jeder Strukturdiskussion, gleichgültig ob sie quantitativ oder nur qualitativ durchgeführt wird, bedeutet die Zuordnung der beobachteten Frequenzen zu den einzelnen möglichen Schwingungen der Molekel. Diese Frage erweist sich besonders für die nachfolgenden Kapitel von sehr großer Bedeutung. Bei Molekeln mit ganz wenigen Schwingungen ergibt sich die Zuordnung eindeutig aus der Rechnung. In den meisten Fällen ist dies jedoch nicht möglich, da sich für eine Gruppe von Schwingungen mehrere Lösungen ergeben, die dann erst den Schwingungen zugeteilt werden müssen. Aus den einfachsten Molekeln lassen sich allgemeine Gesetzmäßigkeiten ableiten, wie z.B., daß Schwingungen, bei denen Valenzkräfte hauptsächlich beansprucht werden, höhere Frequenzen besitzen als die Schwingungen unter Beanspruchung der Winkelkräfte. In dieser Weise können Erfahrungen an einfachen Molekeln auf komplizierte übertragen werden. Handelt es sich um die Zuordnung zu einzelnen Schwingungsklassen, so können vor allem der Polarisationszustand der Linien und bis zu einem gewissen Grad auch die Intensitätsverhältnisse herangezogen werden. Leider ist die Messung des Polarisationszustandes der Linien immer noch nicht mit der wünschenswerten Genauigkeit möglich. Deshalb werden noch zahlreiche andere Verfahren zur Zuordnung herangezogen. Von K. W. F. KOHLRAUSCH und seiner Schule wurde sehr viel der sog. spektrale Übergang benutzt [28]. Dabei wird von den vollständig ausgedeuteten Spektren ähnlicher Molekel ausgegangen. Diese werden durch systematische Variation der Atommassen oder Bindekräfte allmählich in die fragliche Molekel übergeführt, unter Berücksichtigung der sich aus den Auswahlregeln ergebenden Frequenzverschiebungen, Aufspaltungen bzw. Entartungen. In ähnlicher Weise wurden von anderen Autoren systematische Änderungen in der zur Diskussion stehenden Molekel vorgenommen, wobei meistens die Massen ausgetauscht werden, etwa H gegen D [4], [29] oder Chlor gegen Brom bzw. Jod [30] usw. Gerade die Anwendung von Isotopen bzw. das natürliche Vorhandensein von Isotopen (z.B. bei B, C, N, S, Cl), ist ein wichtiges Hilfsmittel für die Ausdeutung der Spektren. Hierher zählt auch die Charakterisierung der Linien mit Hilfe ihrer durch Isotope bedingten Feinstruktur, wie sie von D. H. RANK und Mitarbeitern erfolgreich benutzt wurde [31]. Dagegen wurde noch recht wenig Gebrauch von der Möglichkeit gemacht, die Kräfteverhältnisse von Molekeln durch Änderung der Umgebung, also durch Lösung und Mischung, zu beeinflussen. J. GOUBEAU

[32] konnte zeigen, daß auch auf diesem Wege eine Zuordnung von Frequenzen zu bestimmten Schwingungen möglich ist. Besonders wirksam erwies sich in dieser Beziehung Bortrifluorid und Aluminiumchlorid, das die Kräfteverhältnisse der angelagerten Molekel sehr stark und in systematischer Weise ändert [33]. Naturgemäß eignet sich das letztere Verfahren nur für Molekel mit Dipolmoment, da dort Fremdmolekel und Ionen angreifen können.

Es ist unmöglich, auch nur andeutungsweise das im Laufe von 20 Jahren angesammelte Material und die auf der geschilderten Basis durchgeführten Strukturdiskussionen anorganischer und organischer Molekel anzuführen. Es muß hier auf die anfangs bereits zitierten Bücher verwiesen werden [3], außerdem auf einige zusammenfassende Aufsätze bzw. auf Tagungsberichte, die sich mit diesem Problem befaßten [34].

II. Empirische Ermittlung von Beziehungen zwischen Raman-Spektrum und Molekelstruktur.

Das bisher Besprochene erweckt den Eindruck, daß eine Strukturbestimmung mittels des RAMAN-Effektes nur bei einfachen Molekeln mit hoher Symmetrie möglich ist, und daß eine Anwendung des Verfahrens auf die für den experimentell arbeitenden Chemiker interessanten Verbindungen mit vielen Atomen und wenig Symmetrie noch nicht möglich ist. Hier setzt nun das zweite, das empirische Verfahren ein. Nach diesem werden die Spektren von vielen Substanzen aufgenommen, deren Strukturen bekannt sind, und die gegeneinander in systematischer Weise variiert werden. Der Vergleich der Spektren erlaubt dann unter Umständen die Ableitung von Gesetzmäßigkeiten in den Beziehungen zwischen Struktur und RAMAN-Spektrum. Die so erhaltenen „Gesetzmäßigkeiten“ gewinnen mit der Zahl der untersuchten Beispiele an Sicherheit. Natürlich müssen diese Ergebnisse in Übereinstimmung mit den Forderungen der Theorien stehen, denn keines der beiden Verfahren zieht völlig unabhängig seine Schlußfolgerungen. Im Gegenteil, beide Verfahren müssen soweit wie nur irgendwie möglich gemeinsam zur Aufklärung einer fraglichen Struktur herangezogen werden.

Die Feststellung von „charakteristischen oder konstanten“ Schwingungen darf als das wichtigste Ergebnis dieser Betrachtungsweise bezeichnet werden. Darunter werden Schwingungen verstanden, deren Frequenzen nahezu unverändert in allen Molekeln vermessen werden, die bestimmte Atome bzw. Atomgruppen enthalten. Derartige Schwingungen sind auf Grund theoretischer Überlegungen immer dann zu erwarten, wenn eine oder mehrere Schwingungen mit den übrigen Schwingungen der Molekel nur wenig koppeln. Dies ist der Fall, wenn die Frequenz von anderer Größenordnung ist als die übrigen Frequenzen des schwingenden Systems. Derartige charakteristische Schwingungen können bedingt sein:

1. durch die abweichende Masse einzelner Atome,
2. durch abweichende Bindekräfte einzelner Bindungen,
3. durch spezielle Atomgruppierungen in der Molekel.

Außerdem spielen die Valenzwinkel aber auch die räumliche Entfernung der einzelnen Atomgruppen in der Molekel eine wichtige Rolle.

Tabelle 2. Frequenzen der C—Cl-Schwingungen in verschiedenen Monochlorparaffinen¹.

	α	β	γ	δ	
1	Cl—CH ₃ 712	—CH ₂ —CH ₃ 656	—CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ 648, 726	—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ 653, 722	—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ 655, 726
2				—CH ₂ —CH ₂ —CH $\begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ 656, 722	
3			—CH ₂ —CH $\begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ 686, 729	—CH ₂ —CH $\begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}_2\text{—CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ 662, 680, 726	
4			—CH ₂ —C $\begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ 727		
5		—CH $\begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ 612	—CH $\begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}_2\text{—CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ 609, 629, 672	—CH $\begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ 614, 670	
6			—CH $\begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}_2\text{—CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_2\text{—CH}_3 \end{smallmatrix}$ 608, 654		
7		—C $\begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ 568	—C $\begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}_2\text{—CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ 560, 616		
8		—CH=CH ₂ 706			
9			—CH ₂ —CH=CH ₂ 590, 735		

Aus dieser Erklärung der charakteristischen Schwingung: „nahezu unverändert“, „nur wenig koppeln“ folgt, daß es einen allmählichen Übergang zu wenig bzw. nicht charakteristischen Schwingungen gibt, da es sowohl in der Kopplung wie auch in der Änderung der Massen und der Bindekräfte meistens kontinuierliche Übergänge gibt. Deshalb gehen auch die Meinungen einzelner Autoren auseinander, ob eine Schwingung noch oder nicht mehr als charakteristisch zu bezeichnen ist. Jeder Grenzziehung haftet in solchen Fällen eine gewisse Willkür an.

Auf Grund zahlreicher Experimentaluntersuchungen läßt sich ableiten, daß es dann zur Ausbildung charakteristischer Schwingungen kommt, wenn Atome vorhanden sind, deren Massen rund 100 % größer oder 50 % kleiner sind als die Massen der übrigen Atome. Im Rahmen der Kohlenstoffchemie bedeutet dies, daß Atomgewichte unter 6 (H, D) und über 24 (S, Cl, Br, J) charakteristische Schwingungen verursachen. Umgekehrt führen Stickstoff (14), Sauerstoff (16) und auch Fluor (19) nicht zu charakteristischen Schwingungen, wenn Kohlenstoffketten substituiert werden. K. W. F. KOHLRAUSCH [3] spricht deshalb von der mechanischen Gleichwertigkeit der CH₃-(15), NH₂-(16) und OH-Gruppe (17). Es können jedoch auch in anderen Systemen charakteristische Schwingungen auftreten, wie etwa die Schwingungen der Sauerstoffatome (16) in den Chlorsiloxanen neben den Atomen Silizium (28) und Chlor (35, 37) [35].

Es ist eine bekannte Erscheinung, daß C—H-Bindungen durch Valenzschwingungen zwischen ~2800 bis 3400 cm⁻¹ und C—D-Bindungen durch Werte zwischen 2050 bis 2700 cm⁻¹ charakterisiert sind. Der spezielle Wert innerhalb dieser Grenzen ist bedingt durch die unmittelbare Umgebung der C—H- bzw.

C—D-Bindung. Die Abhängigkeit einer solchen charakteristischen Schwingung vom speziellen Molekelbau soll an Hand der Frequenzen der C—Cl-Bindung in monochlorierten Verbindungen erläutert werden (Tabelle 2). Die Untersuchung der n-Halogenparaffine zeigte, daß beim Übergang vom Methyl- zum Äthylchlorid eine deutliche Frequenzerniedrigung (56 cm⁻¹) eintritt, bedingt durch die Kopplung der C—Cl-Bindung mit der C—C-Bindung. Das dritte C-Atom bewirkt keine weitere Erniedrigung der Frequenz, aber das Auftreten einer neuen Linie, die dem zweiten Rotationsisomeren zugeordnet wird! Jede weitere Verlängerung der Kette, ebenso wie eine Verzweigung am γ -C-Atom oder später, jegliche Substitution am δ -C-Atom und später bleibt ohne Einfluß auf die Frequenzen der C—Cl-Schwingung. Die übrigen Monohalogenide ergeben im Prinzip dasselbe: jedes β -ständige C-Atom verursacht eine deutliche Frequenzerniedrigung (44 cm⁻¹), jedes erste γ -ständige C-Atom eine neue Frequenz ungefähr 50 bis 80 cm⁻¹ höher, jedoch keine nennenswerten Frequenzänderungen der bereits vorhandenen Linie. In ähnlicher Weise bedingen andere Gruppen, wenn sie sich in α - und β -Stellung zum Chlor befinden, eine Störung, ebenso Ringe. Daraus ergibt sich jedoch umgekehrt die Möglichkeit, aus der Frequenzhöhe und aus der Zahl der Linien Aussagen zu machen über die Struktur der Umgebung des Chloratoms und damit über die Struktur der Molekel. Es wurden die Verhältnisse am Chlor etwas ausführlicher besprochen, da sie in ähnlicher Weise für alle übrigen „charakteristischen Schwingungen“ gelten. In nahezu allen Fällen erweist sich die Frequenz als nicht völlig konstant; die Schwingung koppelt etwas mit den Nachbarschwingungen. Der Einfluß erstreckt sich jedoch nur auf die nächste Umgebung, 1 bis 2 C-Atome.

Das Auftreten von „charakteristischen Schwingungen“ im Zusammenhang mit Doppel- und Dreifach-

¹ Die Frequenzwerte sind verschiedenen Arbeiten, meistens von K. W. F. KOHLRAUSCH und Mitarbeitern entnommen, vgl. [3].

bindungen ist allgemein bekannt. Es wird von einem Gebiet der Doppelbindung 1500 bis 1800 cm^{-1} und der Dreifachbindung 1800 bis 2200 cm^{-1} gesprochen. Auch hier hängt die spezielle Frequenzhöhe einmal von den Atomen ab, welche die Mehrfachbindung aufbauen, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{N}=\text{N}$, zum anderen aber auch von der unmittelbaren Nachbarschaft der Mehrfachbindungen. Über die einzelnen Bindungsarten liegen zahlreiche und ausgedehnte Arbeiten vor. So haben sich K. W. F. KOHLRAUSCH und Mitarbeiter sehr eingehend mit den $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindungen und ihrer Beeinflussung durch ihre Umgebung beschäftigt [3]. J. GOUBEAU und Mitarbeiter [19] konnten für die $\text{C}=\text{C}$ -Bindung in Olefinen nachweisen, daß nicht nur die Frequenz der Doppelbindung konstant ist, sondern die meisten Schwingungen der beiden Atome der Doppelbindung und der unmittelbar daran gebundenen Atome. Die etwas seltenere $\text{C}-\text{N}$ -Bindung wurde von A. KIRRMANN [36] und auch von K. W. F. KOHLRAUSCH [3] untersucht, während F. F. CLEVELAND und Mitarbeiter [37] eine Untersuchungsreihe der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung widmeten.

Das auf diesem Gebiet angesammelte Material konnte bereits mit großem Nutzen für Strukturbestimmungen unbekannter Substanzen oder zur Bestätigung von Strukturen herangezogen werden. In diesem Zusammenhang muß auf die Arbeiten von G. DUPONT [38] auf dem Gebiet der Terpene und auf die Arbeiten von Y. R. NAVES und Mitarbeitern [39] auf dem Gebiet der flüchtigen Pflanzenstoffe, speziell der Ionone und Irone, hingewiesen werden. Die im Zusammenhang mit den letzteren Arbeiten erhobenen Bedenken von Hs. H. GÜNTARD und L. RUZICKA [40] bezüglich der Leistungsfähigkeit des RAMAN-Effektes zur Klärung von Strukturfragen sind gerade auf dem Gebiet der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung am wenigsten gerechtfertigt, wie von J. GOUBEAU [19], [20], [41] an zahlreichen und sehr verschiedenen Substanzen unter Beweis gestellt werden konnte. Als Beispiel für die Anwendung der $-\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindungsfrequenz sei die Aufklärung der Aldolkondensation [42] genannt.

Da andere Strukturuntersuchungen den Nachweis erbracht haben, daß durch Mesomerie (Resonanz) von verschiedenen Bindungen Bindekräfte aller denkbaren Werte zwischen Einfachbindung und Dreifachbindung auftreten können, so tauchte damit das Problem auf, wie groß die Unterschiede in den Bindekräften sein müssen, damit eine charakteristische Schwingung zustande kommt. Eine einfache Modellrechnung an einer gewinkelten Dreimassenmolekel [43] zeigte, daß bei Unterschieden in den Bindekräften von 25% und darüber die Kopplung der beiden Bindungen bereits so gering wird, daß Schwingungen auftreten, bei denen eine der Bindungen bevorzugt beansprucht wird. Natürlich ist unter diesen Umständen eine Grenzziehung immer etwas willkürlich. Da die Empirie mit diesem Rechenergebnis im großen und ganzen übereinstimmt, so darf es in erster Näherung als gültig angesehen werden. Daß z. B. $1\frac{1}{2}$ -fach-Bindungen noch eindeutig zu charakteristischen Frequenzen führen, zeigt die Reihe der Nitroalkyle, in der gleichmäßig für die NO_2 -Gruppe die Frequenzen 610, 1383 und 1555 cm^{-1} vermessen wurden [44]. Die daraus berechnete Bindekraft $f_{\text{NO}} = 9,5 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$ liegt zwischen den Werten für eine Einfachbindung $f_{\text{NO}} = 4,5$ und einer Doppelbindung $f_{\text{NO}} = 11,4 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$ [45].

Dies Beispiel ist jedoch auch sehr gut geeignet, um damit die durch verschiedene Bindungspartner bedingten Strukturänderungen der NO_2 -Gruppe nachzuweisen. In aromatischen Nitroverbindungen werden die Schwingungen der NO_2 -Gruppe mit den Frequenzen 535, 1345 und 1523 cm^{-1} beobachtet. Der Abstand der beiden hohen Valenzschwingungen bleibt gleich, ihre Absolutwerte jedoch werden niedriger. Dies bedeutet, daß auch hier die beiden Sauerstoffatome gleichwertig sind, daß sie aber infolge Mesomerie mit dem Benzolring schwächer gebunden sind ($f_{\text{NO}} = 9,0 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$). Wird dagegen das Nitrobenzol in beiden o-Stellungen mit CH_3 -Gruppen substituiert, so ergeben sich wiederum die Werte der Nitroalkyle [46]. Die Mesomerie mit dem Benzolring ist gestört, da die NO_2 -Gruppe infolge sterischer Hinderung aus der Ebene des Benzolringes herausgedreht wurde. Wird im Nitromethan ein Wasserstoff nach dem anderen durch Brom z. B. ersetzt, so wird der Abstand zwischen den beiden Valenzschwingungen immer größer, wie Tabelle 3 zeigt.

Tabelle 3. Symmetrische (ω_s) und antisymmetrische (ω_{as}) Valenzschwingungen von halogenierten Nitromethanen.

	ω_s	ω_{as}	$\Delta \omega$
CH_3NO_2	1388	1561	173
CH_2BrNO_2 [47]	1363	1571	208
CHBr_2NO_2 [47]	1336	1580	244
CBr_3NO_2 [47]	1306	1591	285

Dieser Effekt, der auch bei der Salpetersäure und ihren Estern auftritt, ist entweder durch eine Winkelspreizung der NO_2 -Gruppe [44] oder durch Behinderung der Mesomerie zu erklären. Da der Winkel zwischen den beiden Sauerstoffatomen in der normalen NO_2 -Gruppe bereits zwischen 120 bis 130° liegt, so ist eine weitere Spreizung nicht wahrscheinlich. Dagegen läßt sich die Störung der Mesomerie durch eine Unsymmetrie des elektrischen Feldes erklären, bedingt durch die Zweizähligkeit der NO_2 -Gruppe einerseits und die Dreizähligkeit der substituierten Methylgruppe. Auch in anderen Fällen wie bei den Phosphoroxo- und Phosphorthiohalogeniden [48] ($\text{P}-\text{O}$, bzw. $\text{P}-\text{S}$) oder bei Methanderivaten [49] mit einem Fluoratom ($\text{C}-\text{F}$), bei Verbindungen mit der Gruppe $\text{S}-\text{O}$ [50] wurden charakteristische Schwingungen nachgewiesen. Am Übergang zu den charakteristischen Schwingungen liegen z. B. die der $\text{C}-\text{O}$ -Einfachbindungen in einwertigen Alkoholen, die J. GOUBEAU durch Auflösen von Salzen in den Alkoholen identifizieren konnte [32]. Dies steht in Übereinstimmung mit der Rechnung, da die $\text{C}-\text{O}$ -Bindekraft ungefähr 20 bis 30% über den $\text{C}-\text{C}$ -Bindekräften liegt. Es kann deshalb vom Standpunkt der Bindekräfte aus nicht von einer mechanischen Gleichwertigkeit der OH - und CH_3 -Gruppen gesprochen werden. Auch in den Spektren höherer Alkohole erweist sich die OH -Gruppe nicht gleichwertig [51].

Schließlich zeigen auch bestimmte Atomkonfigurationen charakteristische Frequenzen wie $-\text{NCO}$, $-\text{SCN}$, $-\text{N}_3$, $-\text{NO}_2$, $-\text{COCl}$, $-\text{CCl}_3$, $-\text{SiCl}_3$ usw. Hierbei können sich die verschiedenen Ursachen überschneiden. Aber selbst bei Atomgruppen mit denselben Massen und denselben Bindekräften können charakteristische Schwingungen auftreten, wie z. B.

ei Ringsystemen. So zeigt jedes Ringsystem, gesättigt und ungesättigt, Isocyclus und Heterocyclus, eine charakteristischen Frequenzen, für die alle die folgenden kurz skizzierten allgemeinen Gesetzmäßigkeiten gelten. Wichtig ist vor allem die Feststellung, daß bei Substitution ein Teil dieser Schwingungen verändert wird, ein anderer Teil erhalten bleibt, so daß jede Art von Substitution im Spektrum kenntlich wird. Auch die Abhängigkeit der einzelnen charakteristischen Ringschwingungen vom Substituenten ist verschieden. Handelt es sich um Alkylgruppen als Substituenten, so gilt das gleiche wie bei den übrigen charakteristischen Schwingungen. Eine Verlängerung über das dritte C-Atom hinaus ist ohne Einfluß. Sogar der Einfluß des zweiten C-Atoms ist sehr gering. Am ausführlichsten untersucht sind durch K. W. F. KOHLRAUSCH und seine Schule [3] die Verhältnisse am Benzol. Hier konnten neben den allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der Ringschwingungsspektren zahlreiche Einzelgesetzmäßigkeiten empirisch beobachtet werden, so daß sich unbekannte aromatische Spektren mit sehr großer Sicherheit voraussagen lassen und damit zu sicheren Aussagen über unbekannte Strukturen herangezogen werden können [52]. Über auch andere Ringsysteme, wie unter anderen monosubstituierte Cyclopentane [53], bzw. Cyclohexane [54] sind untersucht worden oder in jüngster Zeit durch H. LUTHER [55] die Naphthalinderivate.

Schließlich lieferte der Vergleich der zahlreichen Spektren von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, bzw. von substituierten Kohlenwasserstoffen auch Gesetzmäßigkeiten für die Ketten. So hat N. SHEPARD [56] charakteristische Schwingungen für normale und verzweigte Paraffine zusammengestellt, wobei verschiedene Verzweigungsarten sich unterscheiden lassen. Für substituierte Paraffine konnten J. GOUBEAU [19] und Mitarbeiter nachweisen, daß in zahlreichen Fällen beim Vorhandensein gleicher Alkylradikale gleiche Schwingungen auftreten, die als charakteristisch für diese bezeichnet werden können. Dabei erwies sich eine Frequenz zwischen 1050 und 1500 cm^{-1} als abhängig von der Kettenlänge, während die Verzweigungen durch starke Linien im Bereich zwischen 700 bis 800, 900 bis 1000 und 1300 bis 1400 cm^{-1} äußern. Es stellte sich jedoch heraus, daß diese letztere Gesetzmäßigkeit nicht allgemein gültig ist. Voraussetzung für die Gleichartigkeit der Schwingungen ist wohl, daß die Bindung und Kopplung der Alkylgruppe mit dem übrigen Molekelteil eine ähnliche ist. Dies trifft z.B. zu für Chloride, Bromide, für einfach substituierte Benzole, Naphthaline, für α - und β -Olefine (cis- und trans), für Acetylene u. a. Nicht gilt es, was aus dem früher Gesagten auch verständlich ist, für Amine, Alkohole, Fluoride, aber auch für unsymmetrisch disubstituierte, für tri- und tetrasubstituierte Olefine, für Ketone u. a. In den letzteren Fällen stören sich wohl die beiden benachbarten Alkylgruppen in ihren Schwingungen.

Diese empirisch gewonnenen Erkenntnisse ermöglichen die Voraussage unbekannter Spektren, bzw. die Ausdeutung und Bestimmung von unbekannten Strukturen auf Grund des beobachteten Spektrums. Es konnte gezeigt werden, daß sich in erster Näherung in „Baukastenprinzip“ anwenden läßt, nach dem die Spektren zusammensetzen lassen aus den charakteristischen Schwingungen bestimmter Atom-

gruppen und der Alkylradikale, wie z.B. das des n-Amylbenzols aus den Linien des monosubstituierten Benzols und aus den Linien der n-Amylgruppe usw. Olefinspektren waren auf dieser Grundlage zu 80 bis 90% mit einer Genauigkeit von $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ voraussagen. Es muß jedoch davor gewarnt werden, dieses Prinzip allgemein anzuwenden. Beachtet muß werden, daß es sich um eine empirische Gesetzmäßigkeit handelt, d.h. es ist notwendig, sich durch möglichst zahlreiche Beispiele zu überzeugen, daß das Prinzip in einem speziellen Falle anwendbar ist. Außerdem darf nicht übersehen werden, daß es sich auf charakteristische Schwingungen beschränkt.

Durch die in den letzten Abschnitten behandelten Gesetzmäßigkeiten ist ein sehr weites Substanzgebiet für die Strukturbestimmungen mittels des RAMAN-Effektes erschlossen worden. Das zusammengetragene und sich dauernd erweiternde Material wird in steigendem Maße zur Strukturermittlung anorganischer wie organischer Stoffe herangezogen. Besonders günstig erweist sich bei der Anwendung der RAMAN-Spektren für Strukturbestimmungen, daß das Verfahren ohne Zerstörung der Substanz arbeitet, so daß diese für weitere Untersuchungen zur Verfügung steht. Außerdem kann darauf verwiesen werden, daß Apparate für kleinste Mengen [57] entwickelt wurden, so daß auch Strukturen biologisch wichtiger Präparate, die nur in geringsten Mengen zur Verfügung stehen, untersucht werden können. Selbst wenn keine vollständige Ausdeutung des Spektrums und der Struktur gelingt, so erlauben doch einzelne charakteristische Frequenzen den Nachweis von bestimmten Atomgruppen und von deren Umgebung im Rahmen der Gesamtmolekel. Andererseits ermöglichen aber auch die Spektren weitergehende Aussagen über die Feinstruktur, wie das Auftreten von Mesomerie.

Damit hat sich die RAMAN-Spektroskopie in den beiden vergangenen Jahrzehnten als eine der jüngsten Methoden der Strukturermittlung eindeutig ihren Platz neben den übrigen erworben. Es kann jedoch darauf hingewiesen werden, daß sowohl die theoretische wie praktische Grundlage für die Ausdeutung von Strukturen mit Hilfe der RAMAN-Spektren sich dauernd verbreitert, und daß dadurch die Zusammenhänge zwischen Struktur und Spektrum immer tiefer und immer sicherer erfaßt werden können. Deshalb darf das bisher Erreichte als ein verheißungsvoller Anfang einer Entwicklung bezeichnet werden, von der noch weitere Erkenntnisse für Physik und Chemie erwartet werden können.

Literatur [1] GOUBEAU, J.: Z. angew. Phys. 1, 146 (1948). — [2] HÜCKEL, W.: Anorganische Strukturchemie, S. VI (Einleitung). Stuttgart: Ferdinand Enke 1948. — [3] HERZBERG, G.: Infrared and RAMAN-spectra of polyatomic molecules. New York: D. van Nostrand 1945. — KOHLRAUSCH, K. W. F.: RAMAN-Spektren, in Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 9/VI. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1943. — [4] WILSON, Th. B.: J. chem. Phys. 11, 361 (1943). — [5] ELIASCHWITSCH, M. A., and M. W. WOLKENSTEIN: C. r. (Doklady) Acad. Sci. URSS, 41, 366 (1943); vgl. W. F. EDGEALL: J. chem. Phys. 13, 132 (1945). — [6] SCHÄFER, K.: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Physik. Kl. 1944, S. 121. — [7] TORKINGTON, B. P.: J. chem. Phys. 18, 93 (1950). — [8] PLACZEK, G.: RAYLEIGH-Streuung und RAMAN-Effekt in Handbuch der Radiologie, Bd. IV/2. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1934. — [9] MANNEBACK, C.: J. Chim. physique 46, 49 (1949). — [10] GOUBEAU, J., H. SIEBERT u. M. WINTERWERB: Z. anorg. Chem. 259, 240 (1949). — [11] BREDERODE, H. v., and H.

GERDING: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **67**, 11 (1948). — [12] BOGDAN, ST., and D. STEFANESCU: Bull. Soc. roum. Phys. **42**, 73 (1941). — [13] RAMAN, C. V.: Current Sci. **17**, 1 (1948). — Nature, Lond. **162**, 23 (1948). — J. Chim. physique, **46**, 1 (1949). — [14] HALFORD, R. S.: J. chem. Phys. **14**, 8 (1946). — [15] COUTURE, L.: Ann. Phys., Paris (12) **2**, 5 (1947). — [16] BOUHET, CH., et R. LAFONT: C. R. Acad. Sci. Paris **226**, 1263 (1948). — COUTURE, L.: C. R. Acad. Sci. Paris **225**, 185 (1947). — [17] HEERDT, R., u. J. GOUBEAU: Z. anorg. Chem. **255**, 309 (1948). — [18] ANGUS, W. R., C. K. INGOLD and H. H. LECKIE: J. chem. Soc. London **1936**, 925, 966, 971 (s. S. 344). — [19] GOUBEAU, J. u. a.: Beiheft Nr. 56 z. d. Z. Ges. dtsch. Chem. — [20] KOHLRAUSCH, K. W. F., u. H. WITTEK: Z. phys. Chem. (B) **48**, 177 (1941). — GERDING, H., E. SMIT et R. WESTRIK: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **61**, 561 (1942). — [21] GOUBEAU, J.: Ann. Chem. **567**, 214 (1950). — [22] CRAWFORD, B. L., u. W. HORWITZ: J. chem. Phys. **16**, 147 (1948). — [23] KOHLRAUSCH, K. W. F.: Z. phys. Chem. (B) **18**, 61 (1932). — [24] KAHOVEC, L., u. J. WAGNER: Z. phys. Chem. (B) **47**, 48 (1940). — [25] MIZUSHIMA, SAN-ICHIRO, and TAKEHIKO SIMANOUTI: Proc. Imp. Acad. Sci. Tokyo **20**, 86 (1944); J. amer. chem. Soc. **71**, 1320 (1949). — RANK, D. H., N. SHEPPARD and G. J. SZASZ: J. chem. Phys. **17**, 83 (1949). — SZASZ, G. J., N. SHEPPARD and D. H. RANK: J. chem. Phys. **16**, 704 (1948); **17**, 93 (1949). — BISHUP, B. M.: Ind. J. Physics. Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci. **22**, 167, 253, 319, 333, 447 (1948). — [26] NEU, J. T., A. OTTENBERG and Wm. D. GWINN: J. chem. Phys. **16**, 1004 (1948). — [27] GERDING, H., et P. G. MEERMANN: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **61**, 523 (1942). — GOUBEAU, J., u. H. PAJENKAMP: Acta phys. Austr. **3**, 283 (1949). — [28] KOHLRAUSCH, K. W. F.: Naturwiss. **25**, 635 (1937). — [29] LIPPINCOTT, E. R., R. C. LORD jr. and R. S. McDONALD: J. chem. Phys. **16**, 548 (1948) (leichtes und schweres Cyclooctatetraen). — GOUBEAU, J., H. LUTHER u. K. FELDMANN: (Leichtes und schweres Naphthalin, noch nicht veröffentlicht). — KOHLRAUSCH, K. W. F., u. H. SCHREINER: Acta phys. Austr. **1**, 373 (1948). — [30] MEISTER, A. G.: Phys. Rev. [2] **73**, 1234 (1948). — [31] RANK, D. H., N. SHEPPARD and G. J. SZASZ: J. chem. Phys. **16**, 698 (1948). — [32] GOUBEAU, J.: Z. phys. Chem. (B) **36**, 45 (1937). — [33] GOUBEAU, J., u. H. SIEBERT: Z. anorg. Chem. **254**, 126 (1947). — [34] SIMON, A.: Z. Elektrochem. **49**, 413, 431 (1943). — GOUBEAU, J.: Z. Elektrochem. **49**,

438 (1943). — GLOCKLER, GEO: Rev. mod. Phys. **15**, 1 (1943). — Versch. Autoren, u. a. H. J. GERDING: J. Chim. physique **45**, 1 (1948). — RAMAN, C. V., M. BORN u. a. J. Chim. physique **46**, 1 (1949). — MECKE, R., u. KERKHOFF: Zusammenstellung im demnächst erscheinenden Landol Börnstein I. Bd. 2. Teil. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1950. — [35] GOUBEAU, J., u. R. WARNOCKE: Z. anorg. Chem. **259**, 233 (1949). — [36] KIRRMANN, A., et J. LAURENT: Bull. Soc. chim. Fr. **6**, 1657 (1939). — KIRRMANN, A.: Bull. Soc. chim. Fr. **11**, 109 (1944). — [37] CLEVELAND, F. F., and M. J. MURRAY: J. chem. Phys. **11**, 450 (1943). — MEISTER, A. G., and F. F. CLEVELAND: Phys. Rev. **67**, 6 (1945). — [38] DUPONT, G., et M. DORNAN: Bull. Soc. chim. Fr. **6**, 1208 (1939). — [39] NAVES, Y. R., u. P. BACHMANN: Helv. chim. Acta **27**, 97 (1944); **32**, 394 (1949). — [40] GÜNTHER, Hs. H., u. L. RUZICKA: Helv. chim. Acta **32**, 2125 (1949). — [41] GOUBEAU, J., u. H. SEIFERT: Mh. Chem. **79**, 469 (1948). — [42] SAUNDERS, R. H. M. J. MURRAY and F. F. CLEVELAND u. V. J. KAMAROWSKI: J. amer. chem. Soc. **65**, 1309, 1714 (1943). — [43] GOUBEAU, J.: Anal. R. Soc. España, Fis. Quim. **41**, 807 (1949). — [44] WITTEK, H.: Z. phys. Chem. (B) **51**, 103; (B) **52**, 153 (1942). — [45] GOUBEAU, J., u. I. FROMME: Z. anorg. Chem. **258**, 18 (1949). — [46] SAUNDERS, R. H. M. J. MURRAY u. F. F. CLEVELAND: J. amer. chem. Soc. **63**, 3121 (1941). — WITTEK, H.: Z. phys. Chem. (B) **52**, 31 (1941). — [47] GOUBEAU, J., u. H. MACHENS: Noch nicht veröffentlicht. — [48] DELWAULLE, M. L., et F. FRANCOIS: J. Chim. physique **45**, 50 (1948); **46**, 87 (1949). — [49] DELWAULLE, M. L., et F. FRANCOIS: Bull. Soc. chim. Fr. **10**, 234 (1934). — DELWAULLE, M. L.: C. R. Acad. Sci. Paris **216**, 735 (1943). — [50] VOGEL-HÖGLER, R.: Acta phys. Austr. **1**, 323 (1948). — [51] KOHLRAUSCH, K. W. F., u. F. KÖPPL: Mh. Chem. **65**, 185 (1935). — Z. phys. Chem. (B) **24**, 370 (1934); **26**, 209 (1934). — [52] KOHLRAUSCH, K. W. F.: Mh. Chem. **76**, 249 (1947). — GOUBEAU, J., u. E. KÖHLER: Z. anal. Chem. **128**, 522 (1948). — [53] ROSENBAUM, E. J., u. H. F. JACOBSEN: J. amer. chem. Soc. **63**, 2841 (1941). — [54] GOUBEAU, J., u. E. KÖHLER: Ber. **75**, 65 (1942). — [55] LUTHER, H.: Z. Elektrochem. **52**, 210 (1948). — [56] SHEPPARD, N.: J. chem. Phys. **16**, 690 (1948). — [57] VACHER, M.: Anal. chim. Acta **2**, 664 (1948).

Prof. Dr. J. GOUBEAU, (20b) Göttingen,
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität.

Buchbesprechungen.

Toeplitz, Otto: Die Entwicklung der Infinitesimalrechnung. eine Einleitung in die Infinitesimalrechnung nach der genetischen Methode. Bd. I. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1949. IX, 148 Abb. u. 181 S., Bd. 56 der Grund-
lehrern der Mathematischen Wissenschaften. Geh. DMark 19.60; Gzl. DMark 22.60.

Der Verf. will die Schwierigkeiten bei der Einführung in die Infinitesimalrechnung dadurch überwinden, daß er dem jungen Studenten die Fragestellungen, Begriffe und Tatsachen so vor ihm entstehen läßt, wie sie einst Gegenstand eines spannenden Suchens gewesen sind, als sie geschaffen wurden. Er möchte seine Methode jedoch nicht als eine historische Methode bezeichnet wissen. Es handelt sich ihm nicht darum, alles Gewesene zu registrieren (was Sache des Historikers ist), sondern nur die Motive für diejenigen Dinge herauszufinden, welche sich später bewährt haben, also nicht die Geschichte, sondern die Genesis der Probleme, Tatsachen und Beweise klarzulegen. Dieses Vorhaben ist dem Verf. in hervorragendem Maße gelungen.

So führt er den Leser von den Anfängen des infinitesimalen Denkens bei den Griechen überhaupt in das Wesen des unendlichen Prozesses ein und der historischen Entwicklung folgend allmählich über das bestimmte Integral bis zur Vollendung der Differential- und Integralrechnung bei NEWTON und LEIBNITZ.

Es war ihm aber nicht vergönnt, das Buch zu vollenden. In seinem Nachlaß fand sich das Manuskript des vorliegenden I. Bandes, der dem 1. Semester der Vorlesung entspricht. Er wurde von G. KÖRTE mit nur geringfügigen für die Drucklegung unbedingt nötigen Änderungen herausgegeben. Leider reicht das für den geplanten 2. Band vorliegende Material nach Ansicht des Herausgebers nicht aus, um ihn in einer den Absichten des Verf. einigermaßen entsprechenden Gestalt zu redigieren.

J. LENSE.

Emde, Fritz: Quirlende elektrische Felder. Sammlung Vieweg, H. 121. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1949. 41 Abb. u. 118 S. Kart. DMark 8.80.

Leider durch die Kriegereignisse sehr verspätet, denn das Manuskript war schon 1943 zum Druck übergeben, erscheint diese Monographie, die wieder ein echter „EMDE“ ist, d. h. originell, anregend und zum Nachdenken zwingend. Statt des meist gebrauchten Ausdrucks „Wirbelfeld“ verwendet EMDE das von E. WIECHERT eingeführte Wort Quirl, da der Ausdruck „Wirbel“ in einem zu schroffen Widerspruch mit der üblichen Bedeutung des Wortes Wirbel steht, wenn man z. B. an eine „Wirbelströmung“ in einem geraden Graben denkt, oder an eine Kreisströmung, die „wirbelfrei“ ist, wenn die Geschwindigkeit umgekehrt proportional dem Radius nach außen abnimmt. EMDE beschäftigt sich mit „quirlenden“ Feldern, die häufig sehr schwach sind, wie z. B. in Metallen das elektrische Feld, aber wegen des hohen Leitwerts der Metalle gerade auch für die Starkstromtechnik der niederen Frequenzen von großer Bedeutung sind.

Das Buch zerfällt in die Abschnitte: I. Ruhende Körper, II. Sich bewegende Körper, III. Kraftliniengeometrie. Der I. Abschnitt von etwa 50 Seiten ist mehr beschreibend gehalten und bringt einfache technische Beispiele in neuer Beleuchtung. Es wird behandelt der induktive Spannungsverlust in einer Leitung, das Eisenblechpaket, elektrische Gleich- und Wechselströme in Metallen und die induzierte EMK, alles mit Zahlenbeispielen belebt. Besonders der letzte Abschnitt 5 bringt sehr lesenswerte Auseinandersetzungen über die Zerlegung des gesamten elektrischen Feldes in einen quellenfreien und einen quirlfreien Teil, die an sich künstlich und kompliziert ist, während die Rechnung mit dem Gesamtfeld meist einfacher und übersichtlicher ist, wenn nicht aus ganz besonderen, aber nur ausnahmsweise vorkommenden

gründen die Berechnung der Teilfelder leichter ist, als die des Gesamtfeldes. Der quellenfreie Teil ergibt die „induzierte“ Feldstärke bzw. mit der Länge multipliziert, die induzierte EMK, einen Begriff der noch aus der Zeit stammt, „als man noch das elektrische Feld außerhalb der Leiter unbeachtet ließ und meinte, daß sich alles Wesentliche im Inneren der Leiter befindet“. In 3 Figuren führt EMDE für ein mit isolierenden Schichten aufgebautes Eisenblechpaket eines Transformators sehr anschaulich die Zerlegung des Gesamtfeldes in ein quellendes und ein quirlendes Feld exakt durch.

Im 2. Abschnitt werden sich bewegende Körper behandelt und zunächst wird die Frage diskutiert, was in diesem Fall unter Feldstärke in einem bewegten Leiter zu verstehen ist und es wird nach verschiedenen Methoden der Bewegungsschwund, die Kraftflußabnahme je sec berechnet. Die Stetigkeitsbedingung an der Grenze des bewegten Körpers auf S. 67 unten in Abschnitt 9 gilt nur für die tangentielle Verschiebung der Grenzfläche in sich gegen den ruhenden Raum. (Bei der Verschiebung einer Grenzfläche in der Richtung ihrer Normalen liegen die Verhältnisse nach A. SCHLOMKA. Die elektrischen und magnetischen Flächenwirbel bei bewegten Körpern“ [Ann. Physik 5, H. 3—5, 190 (1949)] komplizierter.) Anschließend erfolgt die Besprechung des FARADAYschen unipolaren Versuchs, des HERINGSchen Versuchs und der Induktionserscheinungen in einem Nutzenanker. In den letzten 4 Abschnitten erfolgt mit Hilfe einer vierdimensionalen Vektoranalysis die Ableitung der LORENTZ-Transformation und der Feldgleichungen für beliebige Körper durch die MINKOWSKI-Transformation. Daran schließt sich die Besprechung der elektrostatischen Maschine von H. A. WILSON und ähnliche verbesserte Messungen von L. SLEPIAN.

Der 3. und letzte Abschnitt befaßt sich mit der Kraftliniengeometrie, wobei als besonders interessant und neu zu kennen ist die Einführung der Begriffe „Spreizung“ und „Drillung“ für den Kraftlinienverlauf. Sie entstehen aus der Untersuchung des Tangenteneinheitsvektors in der Umgebung eines Punktes. Die Spreizung ist vielleicht anschaulich zu beschreiben als das allseitige Divergieren oder Konvergieren der Linien, wenn man in Kraftlinienrichtung fortschreitet und die Drillung als Verdrehung des Kraftlinienbündels etwa im Sinne einer Schraubung. Man kommt mit Hilfe dieser neuen Begriffe zu einer geometrischen anschaulichen Definition der ∇ und der rot eines Vektors $\vec{\gamma}$.

$$\begin{aligned}\operatorname{div} \vec{\gamma} &= t \operatorname{grad} F + 2 \varrho F \\ \operatorname{rot} \vec{\gamma} &= -[t \operatorname{grad} F] + \frac{1}{R} F + t 2 \sigma F\end{aligned}$$

Tangenten-, $\frac{1}{R}$ Binormaleneinheitsvektor, R Krümmung der Kraftlinie, ϱ mittlere Spreizung, σ mittlere Drillung.)

Es folgt daraus z. B. daß $\operatorname{rot} \vec{\gamma}$ nur dann senkrecht zu $\vec{\gamma}$ ist, wenn $\sigma = 0$ ist. Das ist meist der Fall, das Feld ist dann radialnormal. Es gibt aber auch Fälle, wo z. B. $F = \text{const.}$ und $R = \infty$ ist, und wo dann $\operatorname{rot} \vec{\gamma}$ dieselbe Richtung wie $\vec{\gamma}$ hat, d. h. z. B. ein Magnetfeld dieselbe Richtung hat, wie der erzeugende Strom. Die neu entwickelten Begriffe werden dann auf den NABLA-Affinor in der Umgebung des Punktes angewendet.

Die letzten 5 Abschnitte sind der Untersuchung der Kraftlinienbündel in der Umgebung eines Feldpunktes mit Hilfe der neuen Begriffe Spreizung und Drillung gewidmet, von Strahlenkongruenzen. Es werden die Lagen der Brennpunkte, der Brennpunkte und der Hauptebenen abgeleitet.

Das Buch ist also außerordentlich vielseitig und wendet sich an die verschiedensten Interessentenkreise. Jeder dieser Leser wird gefesselt sein von der originellen und neuen Darstellung, die er findet, und er wird gerne die Arbeit des Mitlesers übernehmen. Der 2. und der 3. Abschnitt verlangt etwas. Für einen Studenten dürfte das Buch wohl zu hoch sein. Aber jeder an den Grundlagen interessierte Techniker, Physiker und Mathematiker wird reichen Gewinn daraus schöpfen können. Das Buch muß als eine der wertvollsten und interessantesten Neuerscheinungen auf diesem Gebiet bezeichnet werden.

W. O. SCHUMANN.

Becker, Richard: Vorstufe zur Theoretischen Physik. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1950. 8°. IV, 172 S. 94 Fig. Geh. DMark 7.50.

Das kleine Buch, das ausgewählte Kapitel der theoretischen Mechanik (einschließlich Elektrostatik) und Wärmelehre bringt, soll dem Studierenden, der bis dahin vielleicht Physik

und Mathematik als ganz getrennte Disziplinen kennen lernte, die Verschmelzung beider in der theoretischen Physik zum Erlebnis werden lassen. Es will kein systematisches Lehrbuch sein, sondern will dieses Ziel durch besonders eindrucksvolle Beispiele erreichen. Es beginnt mit einfachen Mechanik-Aufgaben, die zunächst in skalarer Form geboten werden. Die Wellen werden auf dem Weg über die Schwingungen einer Kette von einer endlichen Zahl elastisch gebundener Massenpunkte eingeführt. Bei dieser Gelegenheit wird die Matrizenrechnung erläutert, so daß hier ein gut Stück höherer mathematischer Physik gegeben wird. Bei der Wärmelehre geht Verf. insbesondere in der statistischen Behandlung recht weit, er bringt die kinetische Gastheorie in der strengen BOLZMANNschen Form. Der Anhang gibt die wichtigsten mathematischen Hilfsmittel wie Vektor- und Tensorrechnung und komplexe Zahlen.

Das Buch ist, wie es bei seinem Verf. nicht anders zu erwarten ist, überall geistreich, aber nicht gerade leicht. Man möchte wünschen, daß es in einem weiteren Band so durch andere Beispiele ergänzt wird, daß schließlich doch ein ganzes Bild der theoretischen Physik entsteht. Ein Punkt ist nach Meinung des Ref. zu kurz gekommen: Die Entwicklung des räumlichen Anschauungsvermögens, das auch zu dem Rüstzeug des theoretischen Physikers gehört. Gerade für den Universitätsstudenten, von dem Darstellende Geometrie meist als Belästigung empfunden wird, wäre die Vektoralgebra die beste Gelegenheit dazu. Ref. kann daher dem Vergleich der Vektorrechnung mit der Stenographie nicht zustimmen. Sicher ist auch der Verf. überzeugt, daß die MAXWELLSchen Gleichungen einem in der Vektorform unmittelbar den Induktionsvorgang vor Augen führen, während sie in Komponenten leere Formeln sind.

Joos.

Pfeiffer, Hans H.: Das Polarisationsmikroskop als Meßinstrument in Biologie und Medizin. Heft 8 der Verfahrens- und Meßkunde der Naturwissenschaft. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1949. 31 Abb. u. 94 S. DMark 8.50.

Der Inhalt des Buchs ist durch die drei letzten Worte des Titels gekennzeichnet. Es handelt sich nicht um kristallographische, sondern biologische, d. h. kolloidphysikalische Untersuchungen. Zu einem verständnisvollen Gebrauch sind aber die Grundgesetze der Kristalloptik erforderlich, die mit möglichst wenig Mathematik recht geschickt auseinander gesetzt sind. Allerdings wird beim Indexellipsoid der Eindruck erweckt, als würde die Länge des radius vectors den Brechungsindex in dieser Richtung geben, während man ihn bekanntlich durch die Hauptachsen der zur Richtung senkrechten Schnittellipse erhält.

Wichtiger als dies sind aber die guten Beschreibungen der verschiedenen Kompensatoren, die sonst in der Literatur sehr zerstreut sind, ferner die Arbeitsvorschriften für Einbettung usw. Besonders wertvoll sind die Tabellen der Interferenzfarben sowie der Brechungsindizes wichtiger Einbettungsflüssigkeiten. So wird das Büchlein auch dem Physiker, der mit irgendwelchen schwach doppelbrechenden Substanzen zu arbeiten hat, ein wertvolles Hilfsmittel.

Joos.

Becker, W.: Sterne und Sternsysteme. Bd. 55 der Wissenschaftlichen Forschungsberichte, Naturwissenschaftliche Reihe. 2. Aufl. Dresden: Theodor Steinkopff 1950. 109 Abb. u. 113 Tafeln. Geh. DMark 28.—; Hln. DMark 30.—.

Astrophysik ist heute nicht mehr nur eine Anwendung der Physik auf astronomische Probleme, sondern sie stellt für den Physiker eine Erweiterung der Laboratoriumsmöglichkeiten größten Stils dar. Es wird z. B. auch künftig nur wenig Laboratorien geben, die Teilchen bis 10^9 eV beschleunigen können, die Sterne schicken sie uns aber gratis zu. Viele andere Fragen wie die des Zusammenhangs zwischen Rotation und Magnetisierung können erst in kosmischen Dimensionen experimentell untersucht werden. So ist es für den Physiker wichtig, ein Werk wie das vorliegende zu besitzen, in welchem ohne viel Rechnung, aber doch in streng wissenschaftlicher Weise ein Überblick über die neuesten Ergebnisse der Astrophysik und Astronomie gegeben wird.

Das Buch beginnt mit den Eigenschaften und Zustandsgrößen der Fixsterne, zu denen z. B. auch das Magnetfeld gehört. Veränderliche und neue Sterne werden ausführlich besprochen. Dann kommen die Probleme der offenen und kugelförmigen Sternhaufen sowie der Interstellaren Materie. Sehr ausführlich ist die Dynamik des Milchstraßensystems behandelt. Am meisten Anziehungskraft werden naturgemäß

die Abschnitte über die außergalaktischen Nebel, ihre räumliche Verteilung und ihre Geschwindigkeit ausüben. Das Buch hält sich im wesentlichen an die beobachteten Tatsachen und ihre Erklärungen, kosmologische Spekulationen fehlen. Die Stichproben des Inhalts zeigen, wie reichhaltig das Buch ist; man möchte wünschen, daß es recht viele, auch wenn es ihr Arbeitsgebiet nicht direkt berührt, in stiller Stunde lesen, um Abstand vom Alltag zu bekommen. Joos.

Laemann, O.: Die Photogrammetrie in ihrer Anwendung auf nichttopographischen Gebieten. Leipzig: S. Hirzel 1949. 220 S. u. 240 Abb. DMark 24.—.

Während die Anwendung der Photogrammetrie auf topographischem Gebiet in zahlreichen und zum Teil eingehenden Veröffentlichungen behandelt worden ist, fehlte bisher eine zusammenfassende Darstellung ihrer sehr zahlreichen und verschiedenartigen Anwendungen in Wissenschaft und Technik, bei denen es auch oft an der nötigen Erfahrung fehlte. LAEMANN gibt einen ausgezeichneten systematischen Einblick in diese Anwendungen und gleichzeitig eine instruktive Anleitung für deren technische Durchführung unterteilt nach Benutzung sichtbarer und unsichtbarer Strahlung. Den Physiker interessiert besonders die Röntgen-, Infrarot- und Nanophotogrammetrie, deren Anwendung auf die Materialprüfung, die Verwendung des Elektronenmikroskops und die Ausmessung übermikroskopischer Objekte mit einer Genauigkeit von 0,01 μ . Der Wert des Buches wird durch systematisch zusammengestellte jedem Abschnitt beigefügte Literaturverzeichnisse erhöht. — Abschließend setzt sich der Verf. für die Schaffung einer im Interesse der Wissenschaft und Forschung wünschenswerten photogrammetrischen Zentralstelle ein, die auf nichttopographischem Gebiet vor allem auch das Gebiet des Mikro- und Nanokosmos erforschen helfen soll. Da die Möglichkeiten, welche die Photogrammetrie auf technischen und wissenschaftlichen Gebiet eröffnet keineswegs ausgeschöpft ist, käme einer solchen Stelle große Bedeutung zu. R. FINSTERWALDER.

Richter, H.: Leitfaden der technischen Wärmelehre. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1950. XII, 617 S. u. 384 Abb. DMark 34.50.

Der Verf. hat die Wärmelehre in zwei Teile aufgeteilt. Der erste Teil behandelt die Grundlagen der technischen Wärmelehre und der zweite die technischen Anwendungen. Im ersten Teil werden demzufolge die Eigenschaften der Gase und Dämpfe und ihre Zustandsänderungen sowie die beiden Hauptsätze behandelt und im zweiten Teil die Prozesse der Kraft- und Arbeitsmaschinen untersucht. Es werden hier behandelt die Dampfmaschine, die Dampfturbine, die Gasverdichter, die Kältemaschine, die Wärmepumpe, die Gasverflüssigung, die Lufttrocknung und die Rückkühlanlagen. An Meßverfahren werden die Messung der Luftfeuchtigkeit und die Düsenmessung behandelt. Außerdem werden noch die Wärmeübertragung und die Verbrennung und Vergasung der Brennstoffe untersucht.

Dieser umfassende Stoff findet in dem Buch eine sehr klare Darstellung; so daß das Buch sowohl den Studierenden als auch den Ingenieuren in der Praxis bestens empfohlen werden kann. NUSSELT.

Schmidt, E.: Technische Thermodynamik. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1950. XVI, 520 S. u. 244 Abb. DMark 30.—.

Das Lehrbuch über technische Thermodynamik von E. SCHMIDT liegt nun schon in der 4. Auflage vor, ein Beweis für seine Beliebtheit in der Technik. Die neue Auflage wurde ganz überarbeitet und stark erweitert. In der ersten Hälfte des Buches werden die Eigenschaften der Gase und Dämpfe und die beiden Hauptsätze behandelt. Hier sei die muster-gültige Darstellung des 2. Hauptsatzes besonders hervor-gehoben. Die Zustandsänderungen finden neben ihrer rechnerischen Behandlung auch eine Darstellung im Pv -, Ts - und is -Diagramm. Ein besonderer Abschnitt ist den Verbrennungseigenschaften der gasförmigen, flüssigen und festen Brennstoffe gewidmet, wobei auch das Klopfen von Verbrennungsmotoren behandelt wird. Im Anschluß an die Betrachtung des Ausflusses aus Düsen wird die Strömung in der Dampfturbine behandelt. Sehr gründlich wird in besonderen Kapiteln die Thermodynamik des Raketenantriebes und die des

Strahlantriebes verfolgt. Der Wärmeübertragung durch Leitung und Strahlung sind auch zwei Kapitel gewidmet. A Hand des MOLLERSchen ix -Diagrammes werden die Eigenschaften der Dampf-Luft-Gemische besprochen. Die Anwendung der beiden Hauptsätze auf chemische Vorgänge und die Darstellung des 3. Hauptsatzes schließen das Buch.

Die Behandlung des sehr umfangreichen Stoffes ist insgesamt sehr gründliche und zeichnet sich durch große Klarheit aus. Es kann deshalb das Studium des Buches allen Studierenden bestens empfohlen werden. Auch der Ingenieur und Physiker in der Praxis wird gerne nach dem Buch greifen, um seine im Laufe der Zeit unter Umständen schon etwas verblaßten Kenntnisse der Thermodynamik wieder aufzufrischen. NUSSELT.

Kaden, H.: Die elektromagnetische Schirmung in der Fernmelde- und Hochfrequenztechnik. Bd. 10 der Sammlung Techn. Physik in Einzeldarstellungen. Herausgeg. von W. MEISSNER. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1950. DIN A 4. 274 S. u. 134 Abb. Geh. DMark 38.—.

Der Verf. ist auf dem vorliegenden Gebiet seit vielen Jahren führend tätig und ist daher in der Lage, eine einwandfreie und vollständige Darstellung der bis heute bekannten Lösungen zu diesem Thema zu geben. Teilweise sind hier eigene Arbeiten des Verf. erstmalig veröffentlicht. Es werden Abschirmprobleme der Niederfrequenz- und Hochfrequenztechnik vom Standpunkt des in der Kabel- und Geräteentwicklung tätigen Industrieingenieurs behandelt. Der erste größere Teil enthält die Schirmung gegen elektrische und magnetische Störfelder und zwar einerseits des Innenraumes der schirmenden Hülle gegen äußere Störfelder, andererseits des Außenraumes gegen Störfelder, deren Quelle im Inneren der Hülle liegt. Der zweite Teil befaßt sich mit dem Problem des Kopplungswiderstandes und des Nebensprechens zwischen benachbarten Leitungen. Die mathematischen Anforderungen entsprechen dem Niveau eines abgeschlossenen Hochschulstudiums, sind also nicht gering, wie es nun einmal bei den tieferen Problemen dieser Technik unvermeidlich ist, wenn man eine exakte Formulierung erstrebt und sich nicht lediglich auf die Bekanntgabe von Ergebnissen beschränken will. Durch Anfügen eines kurzen Anhangs über Zylinder- und Kugelfunktionen, durch zweckmäßige Gestaltung der Ableitungen und zahlreiche aus der Praxis entnommene Zahlenbeispiele werden wesentliche Schwierigkeiten geschickt umgangen und dadurch der praktische Wert des Buches für den Leser sichergestellt. H. MEINKE.

Michel, Kurt: Die Grundlagen der Theorie des Mikroskops. Bd. 1 der Reihe Physik und Technik. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft. 314 S. u. 160 teils mehrfarbige Abb. DMark 27.—.

Wenn Ref. nach einer gut verständlichen und doch exakten Einführung in die allgemeine geometrische Optik gefragt würde, so würde er in erster Linie das vorliegende MICHELSche Buch nennen. Denn hier findet er, unterstützt durch ungewöhnlich instruktive Abbildungen all das, was man als Gebraucher optischer Instrumente wissen muß, in physikalisch klarer Weise wiedergegeben. Aber dem Zweck des Buches entsprechend ist dies nur etwa $\frac{1}{4}$ des Inhalts. Eine klarwellentheoretische Darstellung der Bildentstehung ist beim Mikroskop selbstverständlich ebenso notwendig. Dabei wird in Ruhe und Sachlichkeit gezeigt, daß es sich bei dem Streit um ABBES Theorie nicht um zwei Weltanschauungen handelt — wie es mitunter den Eindruck machte — sondern um die bescheidene Frage der Reihenfolgen dreier Integrationen, von denen allerdings die von ABBE benutzte ihren heuristischen Wert beim Phasenkontrastmikroskop erwiesen hat. Vielleicht brauchten aber doch die 50 Versuche zur ABBESchen Theorie — so schön sie sind — heute nicht mehr mit der Ausführlichkeit wiedergegeben zu werden, wie es hier wohl aus einer gewissen Pietät heraus geschieht.

Zur Benützung des Mikroskops gehört aber auch die Kenntnis der Lichtempfänger, Auge, Photoplate (einschließlich Farbfilm), Photozelle. Auch diese wird in völlig hinreichendem Umfang vermittelt. Die Ausstattung des Buches ist ganz hervorragend, die Farbfragen sind durch schöne farbige Figuren erläutert. So stellt das Buch einen glänzenden Start der Serie „Physik und Technik“ dar, der man nach dieser Probe weitere Erfolge wünschen möchte. Joos.